

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number :

06-148835

(43)Date of publication of application : 27. 05. 1994

(51)Int. CI.

G03C 7/305

G03C 1/83

G03C 7/388

G03C 7/407

(21)Application number : 04-317934

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.11.1992

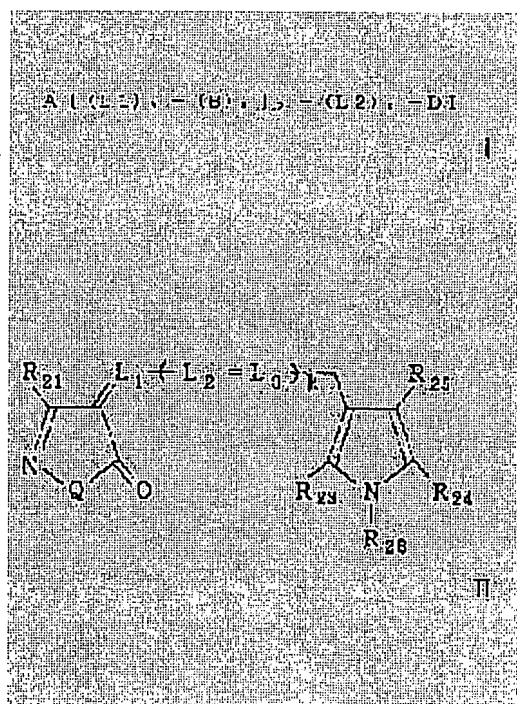
(72)Inventor : TAMOTO KOUJI

(54) SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL AND ITS PROCESSING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To ameliorate sharpness, to enhance sensitivity, and to improve storage stability with the lapse of time and processing fluctuation by incorporating specified plural compounds.

CONSTITUTION: The silver halide color photographic sensitive material contains at least each one of the compounds represented by formulae I and II, and they are allowed to release a development inhibitor or its precursor. In formulae I and II, A is a group to be allowed to release the group on the right by reaction with the oxidation product of an aromatic primary amine developing agent; L1 is a group releasing the bond on the right; B is a group to be allowed to release the bond on the right by reaction with the oxidation product of the developing agent; L2 is a group also releasing DI on the right; DI is



a development-inhibiting group; each of a, m, p, and n is 0 or 1; R21 is H, alkyl, or the like; Q is -O- or -N(R22)-; R22 is H, alkyl, aryl, or the like; each of R23-R25 is H, alkyl, or the like; R26 is H, amino, or the like; each of L1-L3 is methine; and k is 0 or 1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-148835

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 C	7/305			
	1/83			
	7/388			
	7/407			

審査請求 未請求 請求項の数3(全 96 頁)

(21)出願番号	特願平4-317934	(71)出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成4年(1992)11月4日	(72)発明者	田本 公望 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴江 武彦

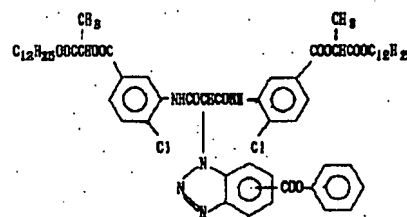
(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料およびその処理方法

(57)【要約】 (修正有)

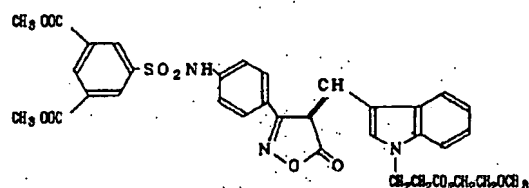
【目的】 本発明の目的は、鮮鋭度よくさらに高感度であり、経時保存性および処理変動の改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【構成】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の青感色性ハロゲン化銀乳剤層、緑感色性ハロゲン化銀乳剤層、及び赤感色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、式(12)で表される現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物と式D-160で表される化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

(12)



D-160



【特許請求の範囲】

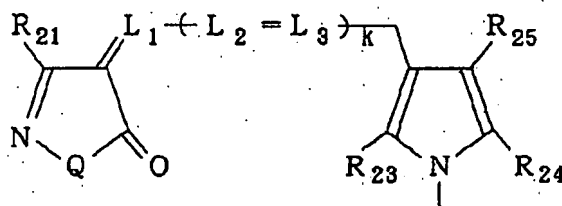
【請求項1】 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の青感色性ハロゲン化銀乳剤層、緑感色性ハロゲン化銀乳剤層、及び赤感色性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式(I)で表される現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物の内の少なくとも1種と下記一般式(II)で表される化合物の内の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)



式中、Aは芳香族第一級アミン現像薬の酸化体と反応し

一般式(II)



式中、 R_{21} は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、ウレイド基、スルホンアミド基、フルファモイル基、スルフォニル基、スルフィニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、オキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、又はアミド基を表す。Qは-O-又は-NR₂₂-を表し、R₂₂は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。R₂₃、R₂₄、R₂₅は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、R₂₄とR₂₅で6員環を形成してもよい。R₂₆

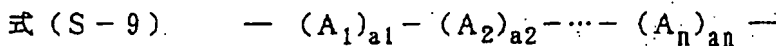
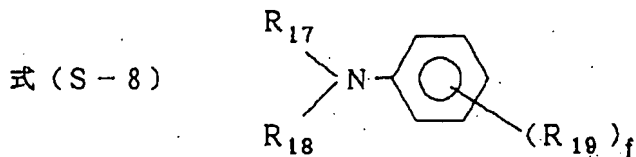
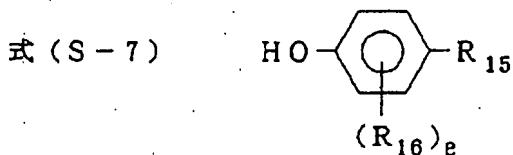
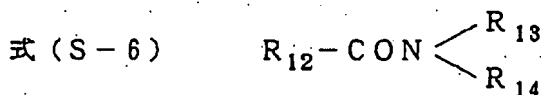
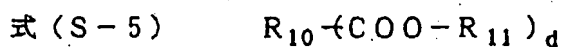
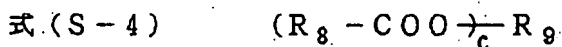
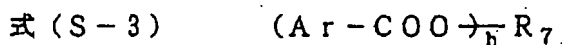
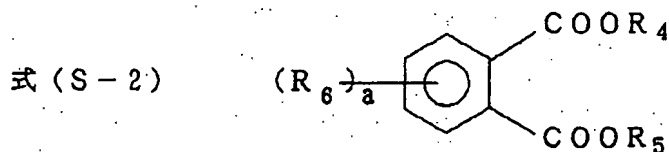
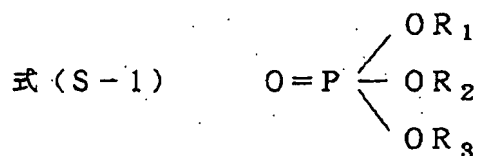
て、 $\{ (L1)_a - (B)_m \}_p - (L2)_n - DI$ を開裂する基を表わし、L1は一般式(I)で示されるL1の左側の結合が開裂した後、右側の結合((B)_mとの結合)が開裂する基を表わし、Bは現像主薬酸化体と反応して、一般式(I)で示されるBの右側の結合が開裂する基を表わし、L2は一般式(I)で示されるL2の左側の結合が開裂した後、右側の結合(DIとの結合)が開裂する基を表わし、DIは現像抑制剤を表わし、a、m、pおよびnは各々0または1を表わす。ただし、m=0のときa=p=n=1となることはない。

【化1】

は水素原子、アルキル基、アリール基、又はアミノ基を表す。L₁、L₂、L₃はメチンを表し、kは0か1である。但し、Qが-NR₂₂-である時は、R₂₄とR₂₅とで6員環を形成する。

【請求項2】 一般式(II)で示される化合物が、下記一般式(S-1)から(S-9)で示される化合物の少なくとも1種によって分散されて含有することを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化2】



式 (S-1) において R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。式 (S-2) において R_4 及び R_5 はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、 R_6 はハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルコキシカルボニル基を表わし、 a は 0~3 の整数を表わす。 a が複数のとき複数の R_6 は同じでも異なってもよい。式 (S-3) において Ar はアリール基を表わし、 b は 1~6 の整数を表わし、 R_7 は b 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭

化水素基を表わす。式 (S-4) において R_8 はアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、 c は 1~6 の整数を表わし、 R_9 は c 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。式 (S-5) において d は 2~6 の整数を表わし、 R_{10} は d 価の炭化水素基 (ただし芳香族基を除く) を表わし、 R_{11} はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。式 (S-6) において R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。 R_{12} と R_{13} または R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。式 (S-7) において R_{15} は

アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 R_{16} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 e は0~3の整数を表わす。 e が複数のとき複数の R_{16} は同じでも異なっているもよい。式(S-8)において R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、 R_{19} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 f は0~4の整数を表わす。 f が複数のとき複数の R_{19} は同じでも異なっているもよい。式(S-9)において A_1, A_2, \dots, A_n はそれぞれ異なる非発色性エチレン様モノマーより与えられる重合単位を表わし、 a_1, a_2, \dots, a_n はそれぞれの重合単位の重量分率を表わし、 n は1~30の整数を表わす。

【請求項3】 請求項1に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、処理工程の少なくとも1つの工程が亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、ピロ亜硫酸イオンの少なくとも1種を含有し、その濃度が 1×10^{-3} モル/リットル以上である処理液を用いることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は染色された層を有するハロゲン化銀写真感光材料およびその処理方法に関するものであり、更に色再現、鮮鋭度、保存性の改良されたハロゲン化銀写真感光材料およびその処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真感光材料の技術は近年益々進歩しているが、世の中では更に感度に対する要求、画質に対する要求は止まることがなく、更なる進歩を求められている。又、世の中では簡易迅速・省資源・省エネルギーを重んじる流れとなり、地球上の環境に優しいプロダクトでなければ受け入れられない時代を迎えている。

【0003】 この中で、ハロゲン化銀写真感光材料は、高画質であり簡易処理・迅速処理を施されても処理依存性が少なく、処理後も画像品質劣化の少ないものでなければならない。

【0004】 この画像改良のため或いは感度調整のために、ハロゲン化銀写真感光材料中に染料を含有させる技術は当業界で従来行われてきている。又、特定の波長域の光を吸収させる目的で、写真乳剤層及び又はその他の親水性コロイド層を着色することがしばしば行われる。

【0005】 写真乳剤層に入射すべき光の分光組成を制御することが必要なとき、通常制御された光の入射すべ

き写真乳剤層よりも支持体から遠い側に着色層が設けられる。このような着色層はフィルター層と呼ばれる。写真乳剤層が複数ある場合には、フィルター層がそれらの中間に位置することもある。

【0006】 写真乳剤層を通過する際、或いは透過後に散乱された光が、乳剤層と支持体の界面或いは乳剤層と支持体を挟んで反対側の感光材料の界面で反射されて再び写真乳剤層中に入射することに基づく画像の鮮鋭度の劣化すなわちハレーションを防止することを目的として、写真乳剤層と支持体の間、或いは支持体と写真乳剤層と反対の面にハレーション防止層と呼ばれる着色層が置かれることもある。

【0007】 又、写真乳剤層中での主としてハロゲン化銀粒子等による光の散乱に基づく画像鮮鋭度の低下(通常イラジエーションと呼ぶ)を防止するために、写真乳剤層を着色することも行われる。

【0008】 又最近では、カラー写真感光材料における黄色コロイド銀(通常Carey Lea Silverと呼ぶ)の代替を目的とした染料やX線感光材料におけるクロスオーバーカット層の着色染料、印刷写真感光材料におけるセーフライト安全性のため非感光性乳剤層を染色する染料など、その用途は広がっている。

【0009】 これらの用途で使用される染料は、下記のような条件を満足することが必要である。

- (1) 写真目的に応じた適性な分光吸収を有すること。
- (2) 写真化学的に不活性であること。すなわち、感度低下、潜像退行またはカブリなどのハロゲン化銀写真乳剤の性能に悪影響を与えないこと。
- (3) 写真処理過程において脱色されるか、または処理液中もしくは水洗中に溶出して、処理後の写真感光材料上に有害な着色を残さないこと。
- (4) 露光前・後の写真処理過程前に着色された層から他の層へ拡散しないこと。
- (5) 写真感光材料中での経時安定性に優れ、変色しないこと。

【0010】 一般的にいわれる水溶性染料では、或る特定の層のみを染色することはできず、感光材料中の全層に拡散してしまい、必要のない感度低下やハロゲン化銀への悪作用をおよぼすことがある。

【0011】 これら为了避免するため特定層を染色するような拡散性を抑えた染料が知られており、耐拡散型の染料として例えば米国特許第4,420,555号、特開昭61-204630号、同61-205934号、同62-56958号、同62-222248号、同63-184749号公報に記載されている。

【0012】 これら耐拡散型の染料により特定層を染色でき、前述の欠点のある程度改良できるようになったが、重要な機能である処理液中での脱色性・溶出性の性能が劣ってきたり、保存安定性が不十分で写真性の経時による劣化を生じたりという問題が発生し、新たな染料

が求められていた。

【0013】このような中で、水に不溶性の染料固体を用いて特定層を染色する方法が世界特許(WO) 88/04794号、米国特許第4,950,586号、同4,857,446号、同4,900,653号、同4,923,788号、欧州特許第0,252,550号、同0,021,513号公報等に開示されているが、これらの染料分散体は色相がブロードであり、幅広い領域の光の吸収には向くが特定波長の光の吸収には不利である。又分散体としての吸光度が小さいため、使用量が多く必要になる等の欠点を有していた。

【0014】また、特開平3-127050号には染料の固体分散体と現像抑制剤を放出する化合物との組合せにより、鮮鋭度、粒状性、色再現性および現像処理時の脱銀性の改良を行っている。

【0015】しかしながら、前述の理由と同様に色相がブロードであり、該染料を含有する層の下層の分光感度域の光をも吸収するため感度増加効果が小さい。又、経時保存性が悪かったり、処理変動が大きかった。

【0016】

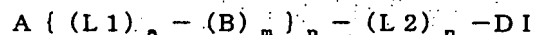
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鮮鋭度よくさらに高感度であり、経時保存性および処理変動の改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は以下の手段により達成された。

(1) 支持体上にそれぞれ少なくとも1層の青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層、及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式(I)で表される現像抑制剤又はその前駆体を放出する化合物の内の少なくとも1種と下記一般式(II)で表される化合物の内の少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成された。

【0018】一般式(I)

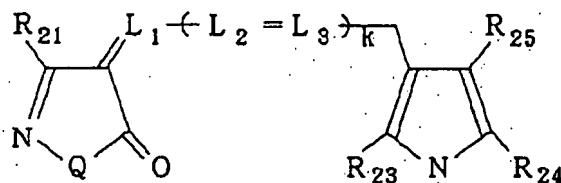


式中、Aは芳香族第一級アミン現像薬の酸化体と反応して、 $\{ (L1)_a - (B)_m \}_p - (L2)_n - DI$ を開裂する基を表わし、L1は一般式(I)で示されるL1の左側の結合が開裂した後、右側の結合((B)_mとの結合)が開裂する基を表わし、Bは現像主薬酸化体と反応して、一般式(I)で示されるBの右側の結合が開裂する基を表わし、L2は一般式(I)で示されるL2の左側の結合が開裂した後、右側の結合(DIとの結合)が開裂する基を表わし、DIは現像抑制剤を表わし、a、m、pおよびnは各々0または1を表わす。同時にm=0でa=p=n=1となることはない。

【0019】

【化3】

一般式(II)



式中R₂₁は水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、ウレイド基、スルホンアミド基、フルファモイル基、スルフォニル基、スルフィニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、オキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、又はアミド基を表す。Qは-O-又は-NR₂₂-を表し、R₂₂は水素原子、アルキル基、アリール基、又は複素環基を表す。

【0020】R₂₃、R₂₄、R₂₅は水素原子、アルキル基、又はアリール基を表し、R₂₄とR₂₅で6員環を形成してもよい。

【0021】R₂₆は水素原子、アルキル基、アリール基、又はアミノ基を表す。

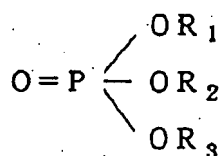
【0022】L₁、L₂、L₃はメチンを表し、kは0か1である。

(2) 一般式(II)で示される化合物が、下記一般式(S-1)から(S-9)で示される化合物によって分散されて含有することを特徴とする(1)記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成された。

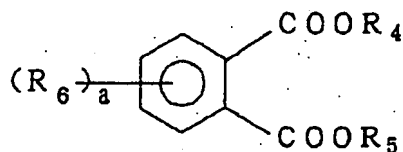
【0023】

【化4】

式 (S-1)



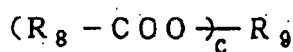
式 (S-2)



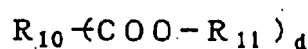
式 (S-3)



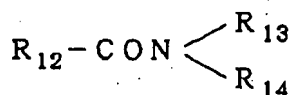
式 (S-4)



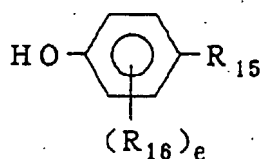
式 (S-5)



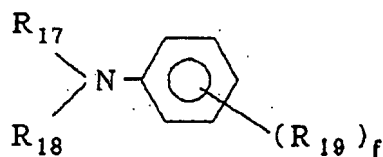
式 (S-6)



式 (S-7)



式 (S-8)



式 (S-9) — (A₁)_{a1} — (A₂)_{a2} — … — (A_n)_{an} —

式 (S-1) において R₁、R₂ 及び R₃ はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。

【0024】式 (S-2) において R₄ および R₅ はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、R₆ はハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基またはアルコキシカルボニル基を表わし、a は 0~3 の整数を表わす。a が複数のとき複数の R₆ は同じでも異なってもよい。

【0025】式 (S-3) において Ar はアリール基を

表わし、b は 1~6 の整数を表わし、R₇ は b 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

【0026】式 (S-4) において R₈ はアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、c は 1~6 の整数を表わし、R₉ は c 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

【0027】式 (S-5) において d は 2~6 の整数を表わし、R₁₀ は d 価の炭化水素基 (ただし芳香族基を除く) を表わし、R₁₁ はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。

【0028】式(S-6)において R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。 R_{12} と R_{13} または R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0029】式(S-7)において R_{15} はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 R_{16} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 e は0~3の整数を表わす。 e が複数のとき複数の R_{16} は同じでも異なってもよい。

【0030】式(S-8)において R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、 R_{19} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 f は0~4の整数を表わす。 f が複数のとき複数の R_{19} は同じでも異なってもよい。

【0031】式(S-9)において A_1 、 A_2 、 \dots 、 A_n はそれぞれ異なる非発色性エチレン様モノマーより与えられる重合単位を表わし、 a_1 、 a_2 、 \dots 、 a_n はそれぞれの重合単位の重量分率を表わし、 n は1~30の整数を表わす。(3)(1)に記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において、処理工程の少なくとも1つの工程が亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、ピ

ロ亜硫酸イオンの少なくとも1種を含有し、その濃度が 1×10^{-3} モル/リットル以上である処理液を用いることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法において達成された。

【0032】本発明で用いられる一般式(I)の化合物について詳細に説明する。

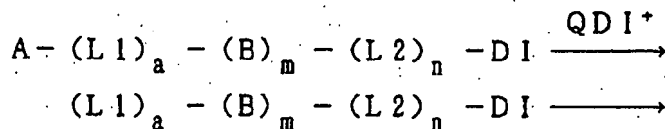
【0033】一般式(I)

$A \{ (L1)_a - (B)_m \}_p - (L2)_n - DI$
式中、Aは芳香族第一級アミン現像薬の酸化体と反応して、 $\{ (L1)_a - (B)_m \}_p - (L2)_n - DI$ を開裂する基を表わし、L1は一般式(I)で示されるL1の左側の結合が開裂した後、右側の結合 $(B)_m$ との結合が開裂する基を表わし、Bは現像主薬酸化体と反応して、一般式(I)で示されるBの右側の結合が開裂する基を表わし、L2は一般式(I)で示されるL2の左側の結合が開裂した後、右側の結合(DIとの結合)が開裂する基を表わし、DIは現像抑制剤を表わし、 a 、 m 、 p および n は各々0または1を表わす。ただし、 $m=0$ のとき $a=p=n=1$ となることはない。

【0034】一般式(I)で示される化合物が現像時にDIを放出する反応過程は例えば下記の反応式によって表わされる。 $p=1$ のときの例を示す。

【0035】

【化5】



式中、A、L1、 a 、B、 $(B)_m$ 、L2、 n およびDIは一般式(I)において説明したのと同じ意味を表わし、 QDI^+ は現像主薬酸化体を意味する。

【0036】次に一般式(I)で示される化合物について以下に説明する。

【0037】一般式(I)においてAは詳しくはカブラー残基または酸化還元基を表わす。

【0038】Aで表わされるカブラー残基としては、例えばイエローカブラー残基(例えばアシルアセトアニリド、マロンジアニリドなどの開鎖ケトメチレン型カブラー残基)、マゼンタカブラー残基(例えば5-ピラゾロン型、ピラゾロトリアゾール型またはイミダゾピラゾール型などのカブラー残基)、シアンカブラー残基(例えばフェノール型、ナフトール型、ヨーロッパ公開特許第249,453号に記載のイミダゾール型または同304,001号に記載のピラゾロピリミジン型などのカブラー残基)および無色カブラー残基(例えばインダノン型またはアセトフェノン型などのカブラー残基)が挙げられる。また、米国特許第4,315,070号、同

$QDI^+ \xrightarrow{(L2)_n - DI} DI$
4,183,752号、同4,174,969号、同3,961,959号、同4,171,223号または特開昭52-82423号に記載のヘテロ環型のカブラー残基であってもよい。

【0039】Aが酸化還元基を表わすとき、酸化還元基とは、現像主薬酸化体によりクロス酸化されうる基であり、例えばハイドロキノン類、カテコール類、ピロガロール類、1,4-ナフトハイドロキノン類、1,2-ナフトハイドロキノン類、スルホンアミドフェノール類、ヒドラジド類またはスルホンアミドナフトール類が挙げられる。これらの基は具体的には例えば特開昭61-230135号、同62-251746号、同61-278852号、米国特許第3,364,022号、同3,379,529号、同3,639,417号、同4,684,604号またはJ. Org. Chem., 29, 588(1964)に記載されているものである。

【0040】一般式(I)においてL1およびL2で表わされる連結基は例えば、米国特許第4,146,396号、同4,652,516号または同4,698,2

97号に記載のヘミアセタールの開裂反応を利用する基、米国特許第4,248,962号、同4,857,440号または同4,847,185号に記載のある分子内求核反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,409,323号もしくは同4,421,845号に記載のある電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせるタイミング基、米国特許第4,546,073号に記載のあるイミノケタールの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基、または西独公開特許第2,626,317号に記載のあるエステルの加水分解反応を利用して開裂反応を起こさせる基が挙げられる。L1およびL2はそれに含まれるヘテロ原子、好ましくは酸素原子、イオウ原子または窒素原子において、各々AまたはA-(L1)、-(B)などと結合する。

【0041】一般式(I)においてBで表わされる基はA-(L1)より開裂した後、酸化還元基となる基またはカプラーとなる基であり、それらは前にAについて説明したのと同じ意味である。Bで表わされる基は現像主薬酸化物と反応して離脱する基(すなわち、一般式(I)においてBの右側に結合する基)を有する。Bで示される基は例えば米国特許第4,824,772号においてBで表わされる基、米国特許第4,438,193号においてCOUP(B)で表わされる基または米国特許第4,618,571号においてREDで表わされる基が挙げられる。Bはそれに含まれるヘテロ原子、好ましくは酸素原子または窒素原子においてA-(L1)と結合するのが好ましい。一般式(I)においてDIで示される基は、例えば、テトラゾリルチオ基、チアジソリルチオ基、オキサジアソリルチオ基、トリアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、ベンズチアゾリルチオ基、テトラゾリルセレン基、ベンズオキサゾリルチオ基、ベンソトリアゾリル基、トリアゾリル基、また

はベンゾイミダゾリル基が挙げられる。これらの基は例えば米国特許第3,227,554号、同3,384,657号、同3,615,506号、同3,617,291号、同3,733,201号、同3,933,500号、同3,958,993号、同3,961,959号、同4,149,886号、同4,259,437号、同4,095,984号、同4,477,563号、同4,782,012号、ヨーロッパ公開特許第354,532A号、同348,139A号または英国特許第1,450,479号に記載されているものである。

【0042】次に一般式(I)で示される化合物について好ましい範囲を説明する。

【0043】式中、pは0または1が好ましい。

【0044】一般式(I)で示される化合物は耐拡散型である場合が好ましく、特に好ましくは耐拡散基はA、L1またはBに含まれる場合である。

【0045】一般式(I)において特に好ましい化合物はAがカプラー残基を表わすときである。

【0046】一般式(I)において特に好ましい化合物はa=1, m=0, p=1かつn=0のとき、またはa=0, m=1, p=1かつn=0のときである。これらの化合物は重層効果による色再現性およびエッジ効果による鮮鋭度において特に優れる。

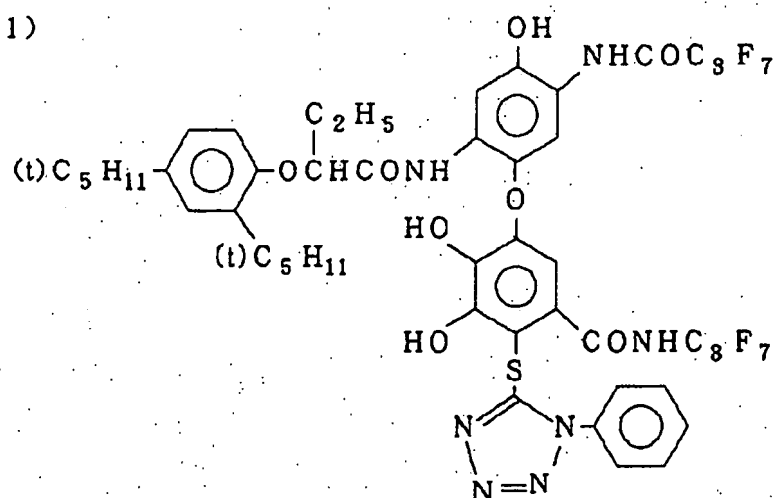
【0047】一般式(I)で示される化合物の他の例および合成法については一般式(I)について、A, L1, B, L2, およびDIについて説明のため引用した公知の特許もしくは文献、特開昭63-37346号および同61-156127号によって示されている。

(化合物例)

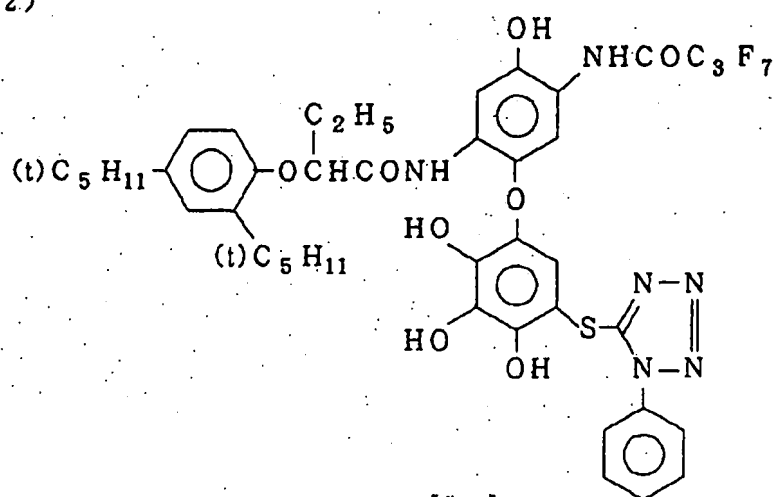
【0048】

【化6】

(1)



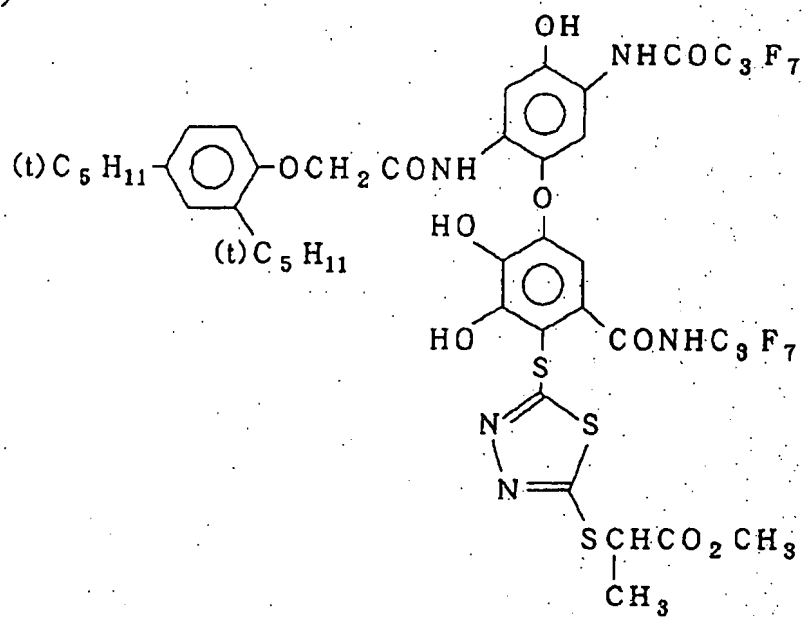
(2)



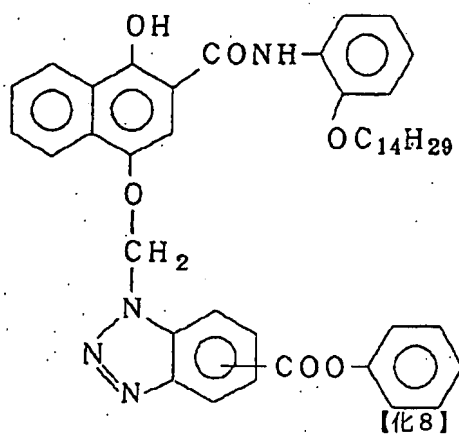
【0049】

【化7】

(3)



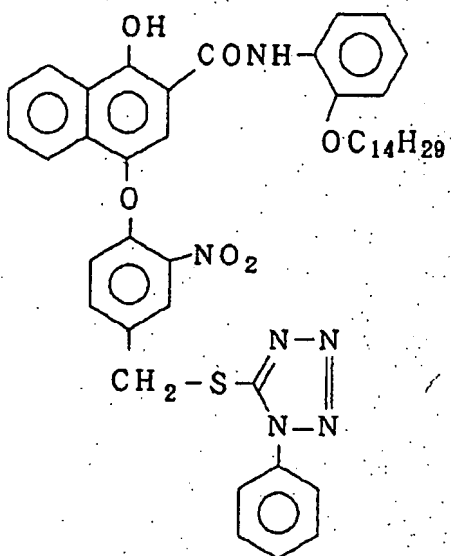
(4)



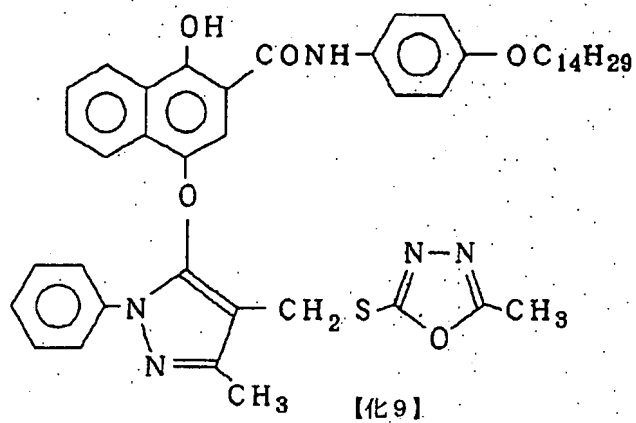
[0050]

[128]

(5)



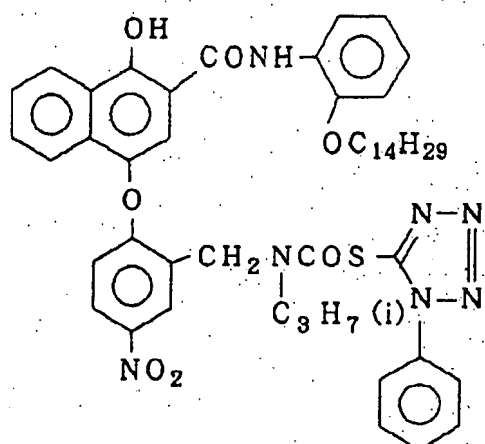
(6)



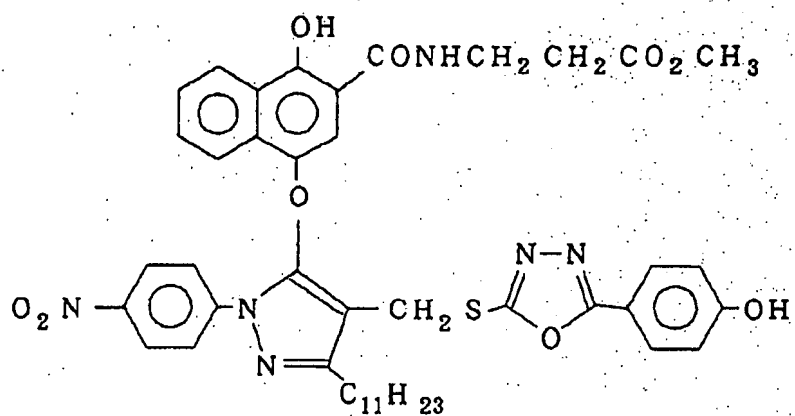
[0051]

[化9]

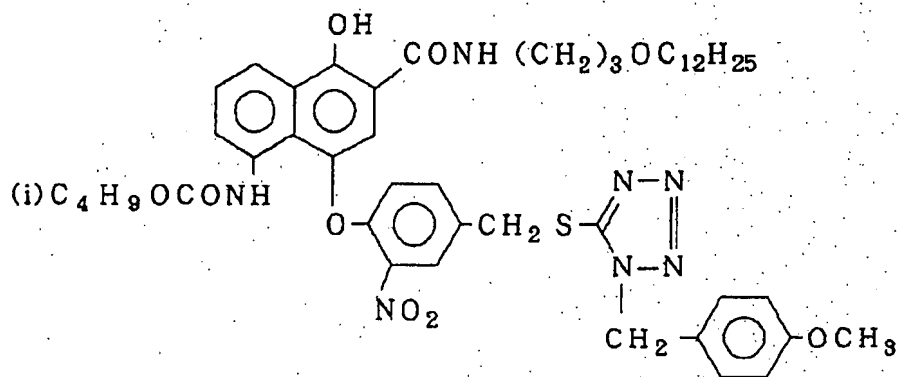
(7)



(8)



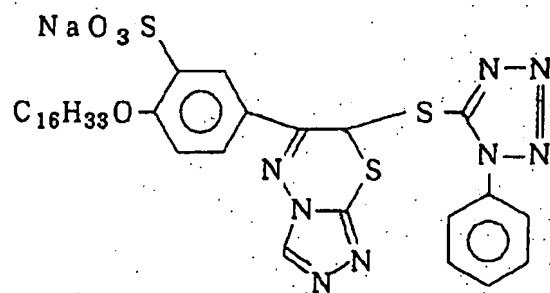
(9)



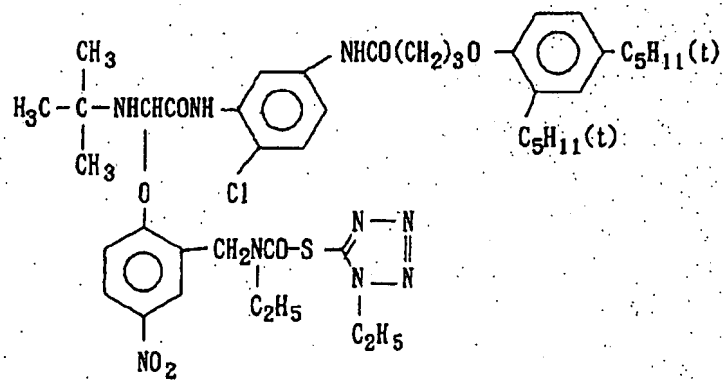
[0052]

[410]

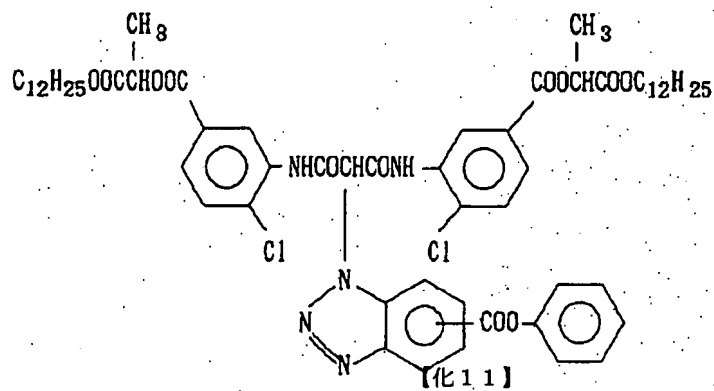
(10)



(11)

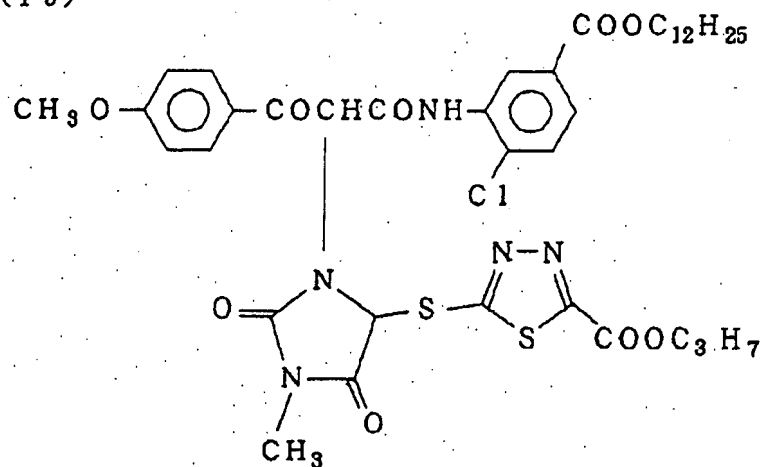


(12)

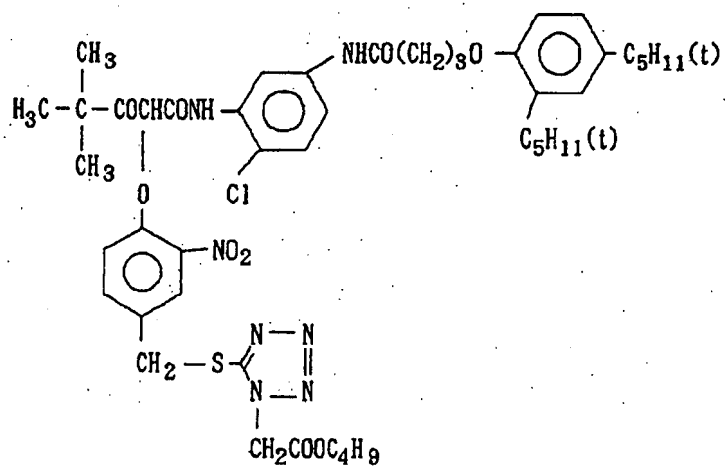


【0 0 5 3】

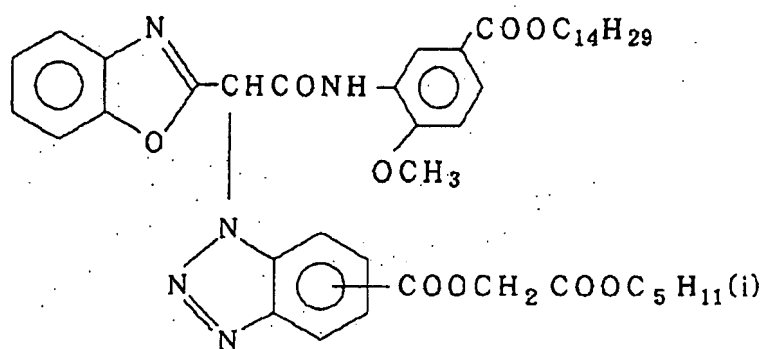
(13)



(14)



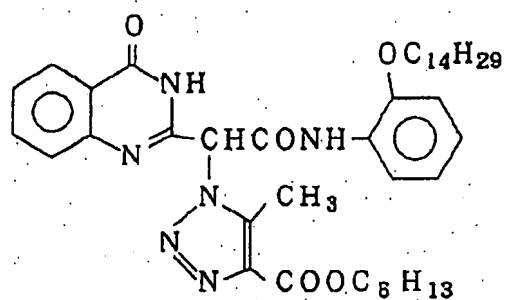
(15)



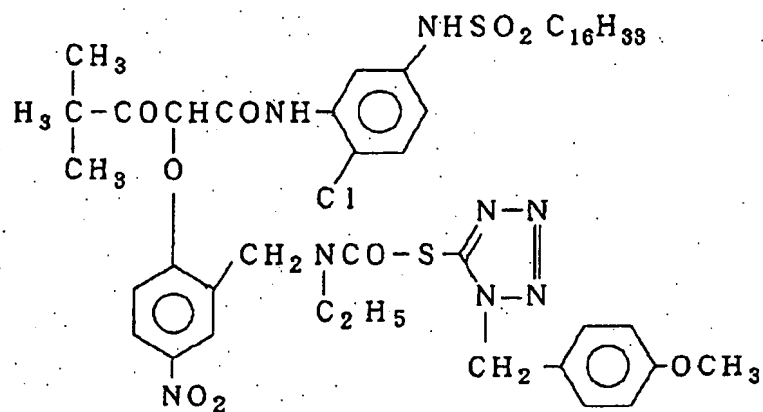
[0054]

[化12]

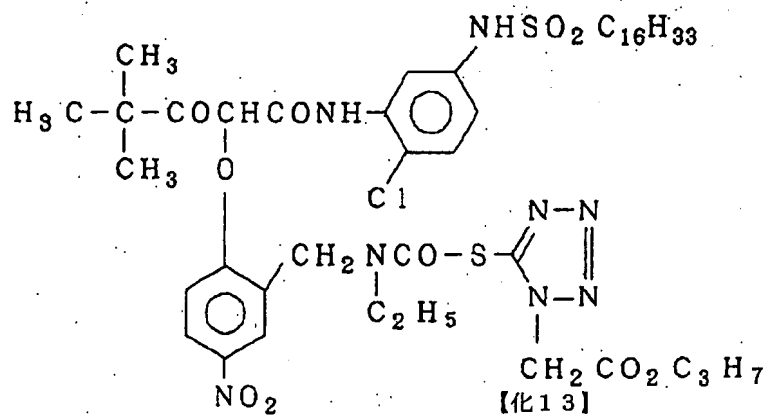
(16)



(17)



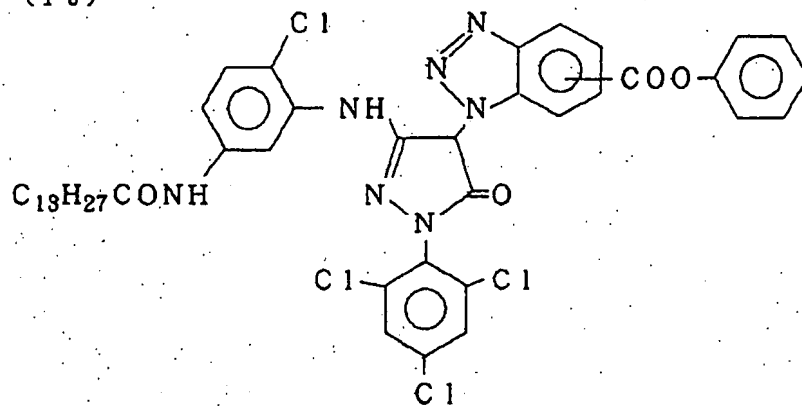
(18)



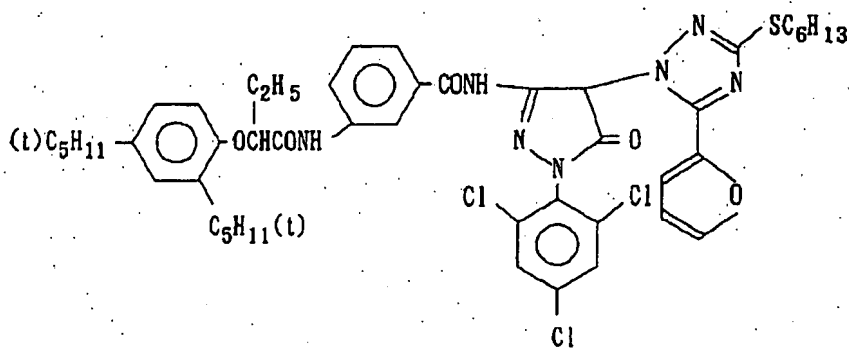
[0055]

[113]

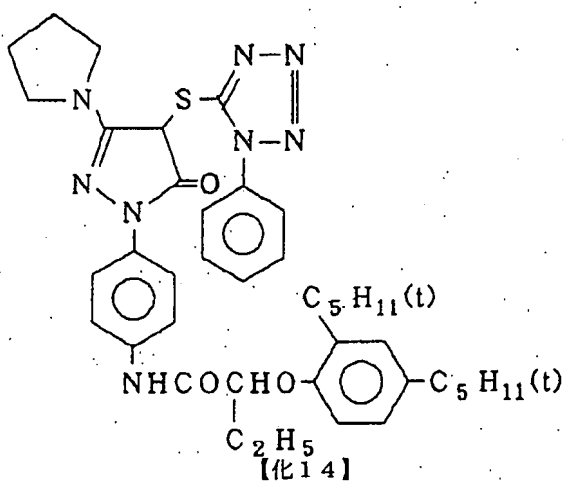
(19)



(20)

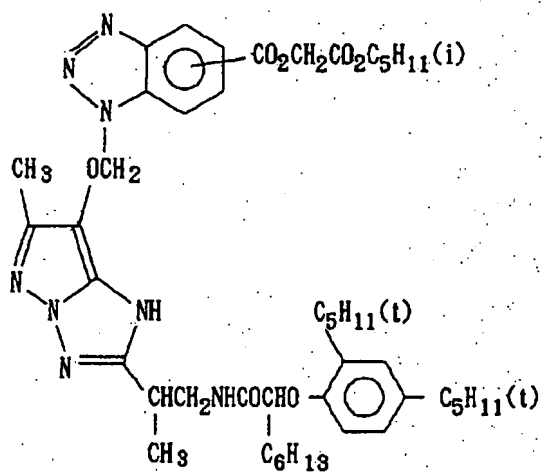


(21)

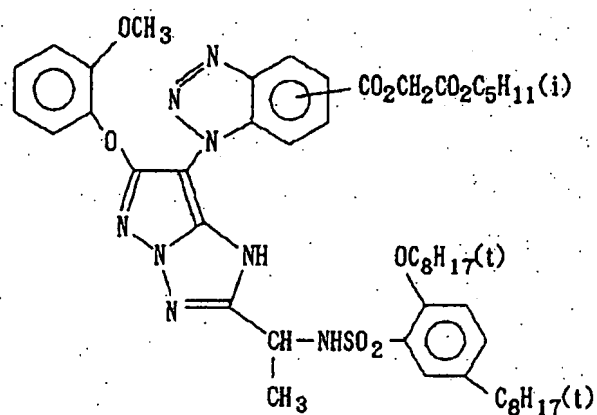


[0056]

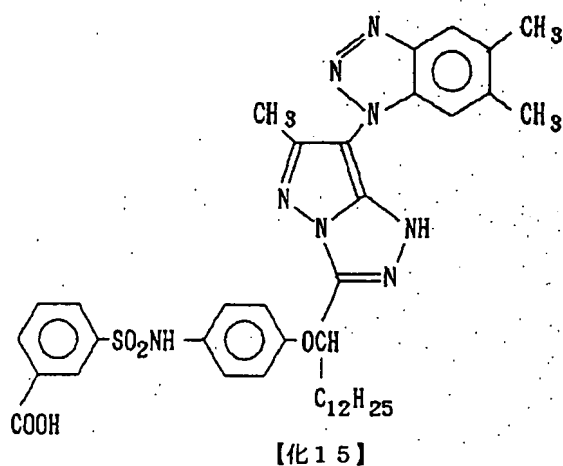
(22)



(23)



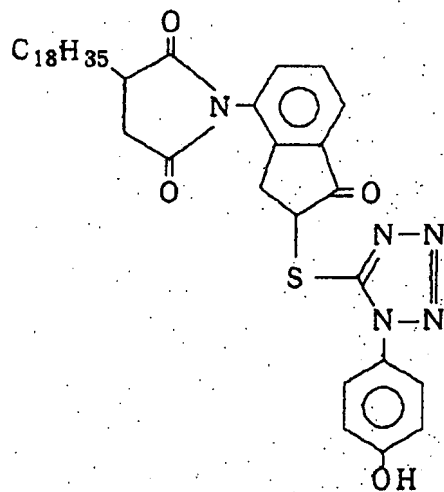
(24)



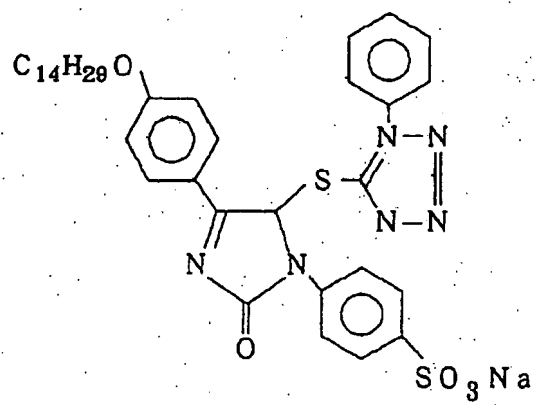
[0057]

[化15]

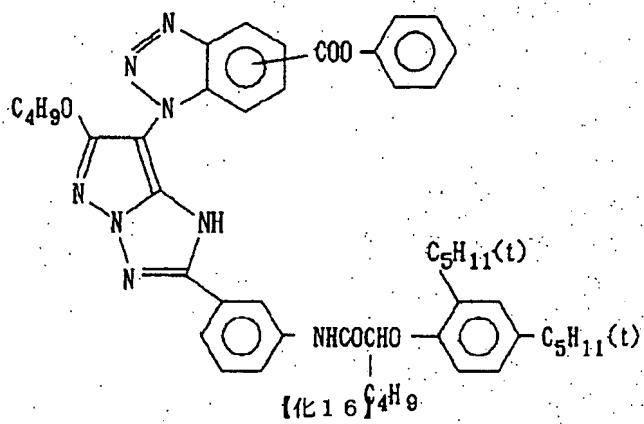
(25)



(26)



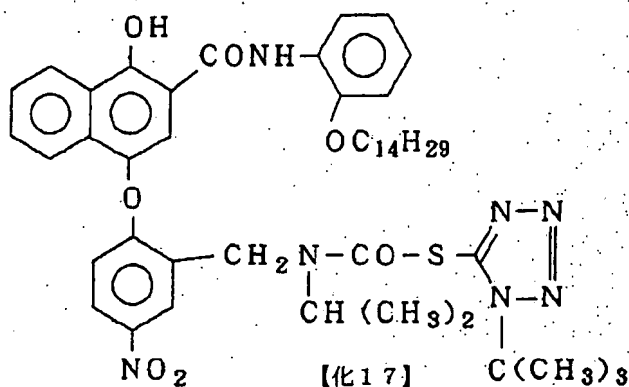
(27)



[0058]

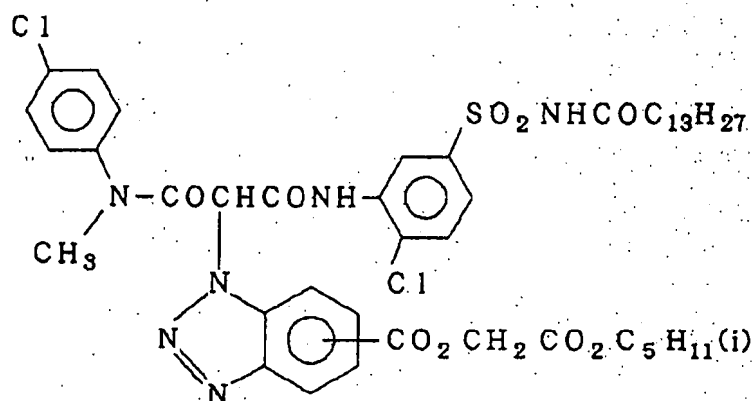
(28)

【0059】

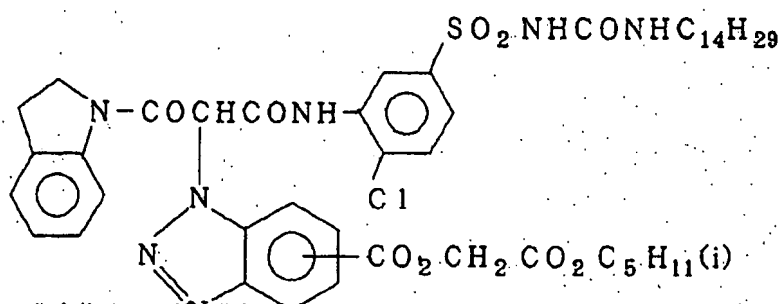


【化17】

(29)



(30)



本発明の一般式 (I) の化合物はハロゲン化銀カラー写真感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤層、非感光性ハロゲン化銀乳剤層、非感光性中間層のいずれに添加されてもよい。好ましくは感光性ハロゲン化銀乳剤層中或いは該乳剤層に隣接する中間層に添加される。

【0060】本発明の一般式 (I) の化合物の添加量は、ハロゲン化銀乳剤層中に添加される場合、同一層のハロゲン化銀1モルに対して $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルであり、好ましくは $5 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルであり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルであ

る。

【0061】本発明の一般式 (I) の化合物は、種々の公知の分散方法で乳化分散されて感材中に導入することができる。その中でも水中油滴分散法が好ましい。

【0062】本発明の一般式 (I) の化合物は、1種類のみ使用されても、複数混合使用されてもよい。

【0063】次に本発明に用いる一般式 (II) の化合物について詳細に説明する。

【0064】R₂₁で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、炭素数1から8のアルキル基が好まし

く、例えばメチル、エチル、プロピル、第3ブチル、ノルマルブチル、1-メチルシクロプロピル、クロロメチル、トリフルオロメチル、エトキシカルボニルメチルが好ましい。

【0065】 R_{21} で表されるアリール基は置換基を有していてもよく、炭素数6から13のアリール基が好ましく、例えばフェニル、4-メトキシフェニル、4-アセチルアミノフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-ベンゼンスルホンアミドフェニル、1-エトキシカルボニルプロパンスルホンアミドが好ましい。

【0066】 R_{22} で表されるアルキル基は置換基を有していてもよく、炭素数1から18のアルキル基が好ましく、例えばメチル、2-シアノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-アセトキシエチルが好ましい。

【0067】 R_{22} で表されるアリール基は炭素数6から22のフェニル基が好ましく、例えばフェニル、2-メトキシ-5-エトキシカルボニルフェニル、3, 5-ジ(エトキシカルボニル)フェニル、4-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノカルボニルフェニル、4-ノルマルオクチルオキシカルボニルフェニル、4-ブタンスルホンアミドカルボニルフェニル、4-メタンスルホンアミドカルボニルフェニル、3-スルファモイルフェニル、4-メタンスルホンアミドフェニル、4-メタンスルホンアミドスルホンルフェニル、4-アセチルスルファモイルフェニル、4-プロピオニルスルファモイルフェニル、4-N-エチルカルバモイルスルファモイルフェニルが好ましい。

【0068】 R_{22} で表される複素環基としてはピリジル、4-ヒドロキシ-6-メチルピリジン-2-イル、4-ヒドロキシ-6-第3ブチルピリジン-2-イル、スルホラン-3-イル等がある。

【0069】 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} で表されるアルキル基は炭素数1から6のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、プロピルが好ましい。特にメチル基は好ましい。

【0070】 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} で表されるアリール基は炭素数6~13のアリール基が好ましくフェニル基が特に好ましい。

【0071】 R_{24} と R_{25} で形成する6員環は飽和、不飽和、複素環のいずれでもよいがベンゼン環が特に好まし

い。

【0072】 R_{26} で表されるアルキル基は置換基を有してもよく、炭素数1から18のアルキル基が好ましく、例えばメチル、エチル、エトキシカルボニルメチル、第3ブトキシカルボニルメチル、エトキシカルボニルエチル、ジメチルアミノメチル、2-シアノエチル、3-アセトアミドプロピル、3-プロピオニルアミノプロピル、3-ベンゼンスルホンアミドプロピル、3-プロパンスルホンアミドプロピル、テトラヒドロフルフリルオキシカルボニルなどが好ましい。

【0073】 R_{26} で表されるアリール基は炭素数6から22のフェニル基が好ましく例えばフェニル、2-メトキシ-5-エトキシカルボニルフェニル、4-ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノカルボニルフェニル、4-ノルマルオクチルオキシカルボニルフェニル、4-ヒドロキシエトキシカルボニルフェニル、4-プロパンスルホンアミドフェニル、4-ブタンスルホンアミドカルボニルフェニル、4-メタンスルホンアミドカルボニルフェニル、4-アセチルスルファモイルフェニル、が好ましい。

【0074】 R_{26} で表されるアミノ基はジアルキルアミノ基が好ましく例えばジメチルアミノ、ジエチルアミノが好ましい。

【0075】一般式(II)で表される化合物はpH6以下の水に難溶でなければならず、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシ基、カルボキシ基の塩を置換基として含まないほうが好ましい。

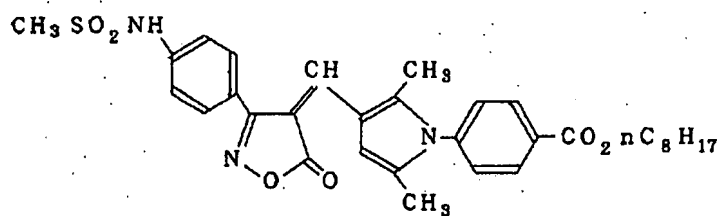
【0076】また一般式(II)で表される化合物は上記以外の解離性基を有していることが好ましい。好ましい解離性基の例としては置換スルホンルアミノ基(例えば $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}-$)、アシルスルファモイル基、スルホンルスルファモイル基、スルホンルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、フェノール性水酸基がある。

【0077】次に一般式(II)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

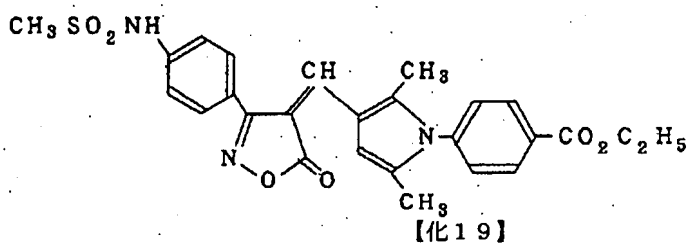
【0078】

【化18】

D-101

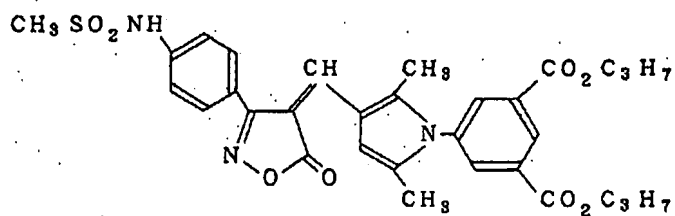


D-102

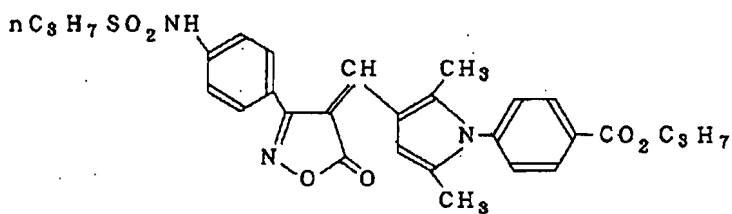


[0079]

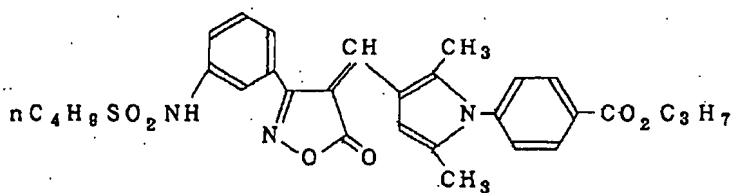
D-103



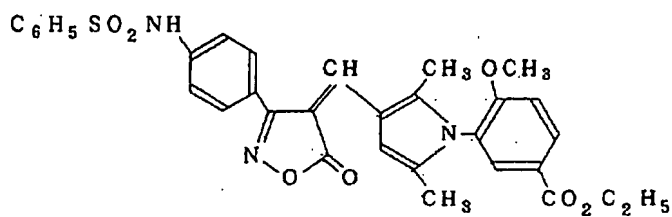
D-104



D-105



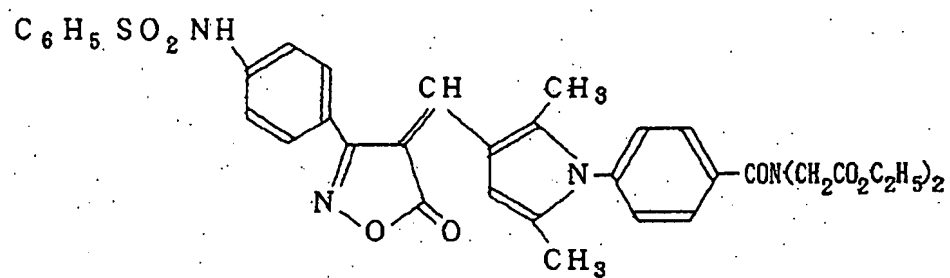
D-106



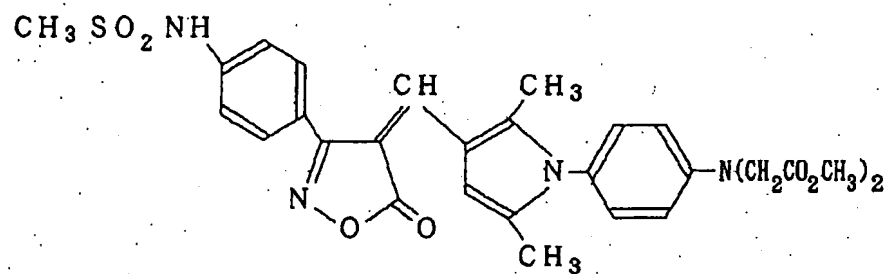
[0080]

[化20]

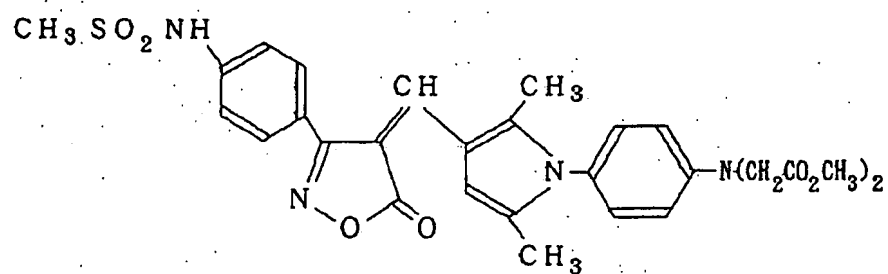
D-107



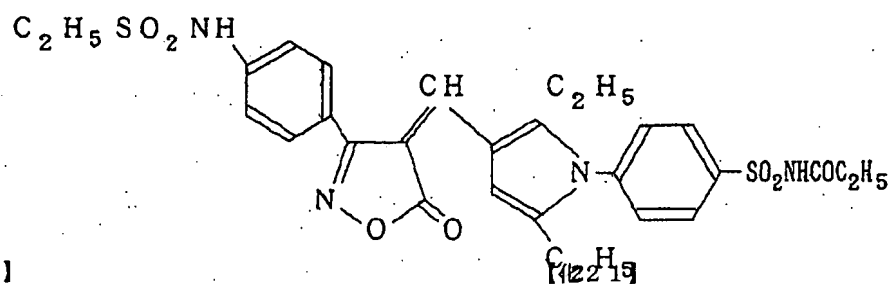
D-108



D-109

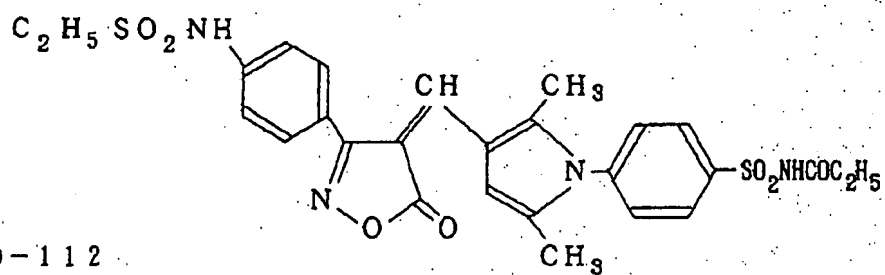


D-110

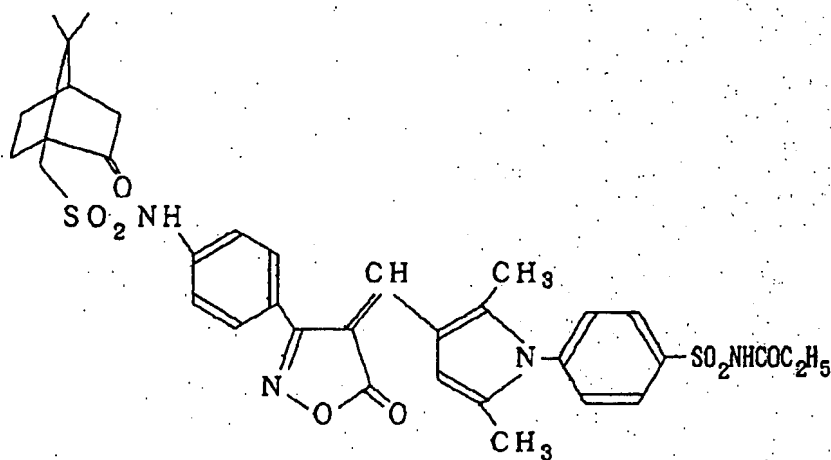


[0081]

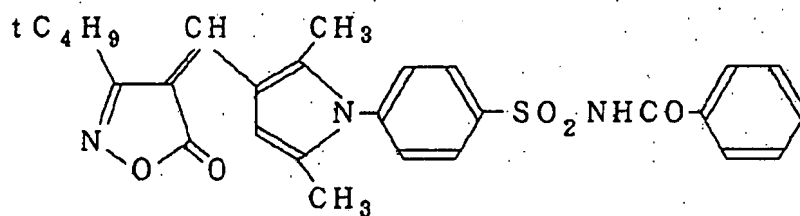
D-111



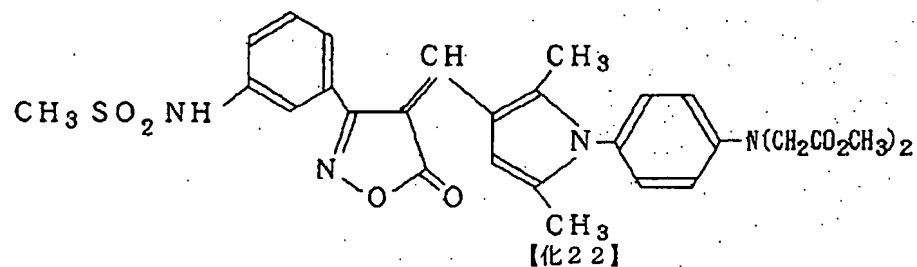
D-112



D-113



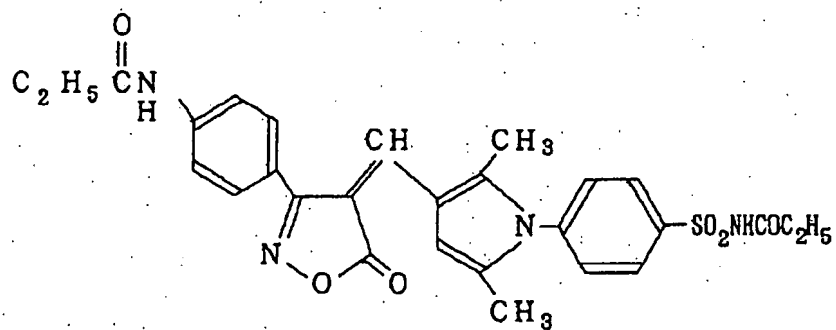
D-114



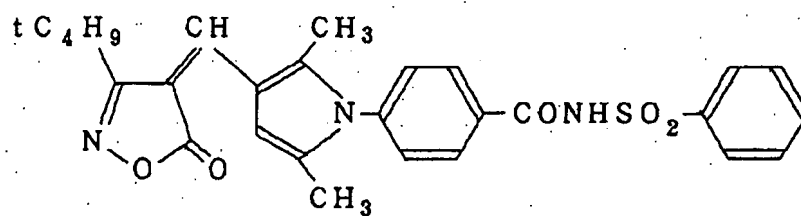
[0082]

[化22]

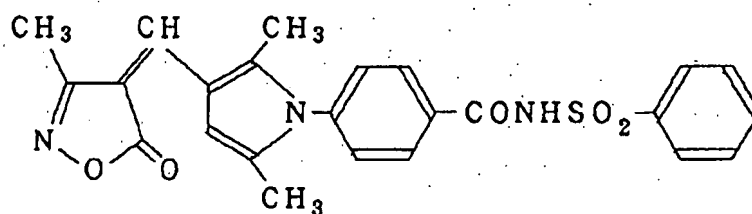
D-115



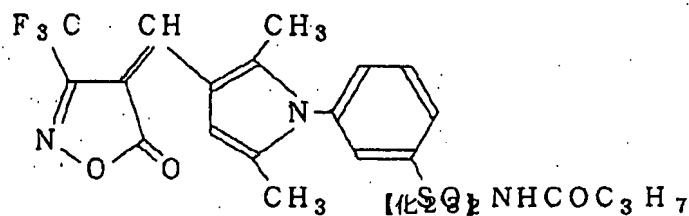
D-116



D-117

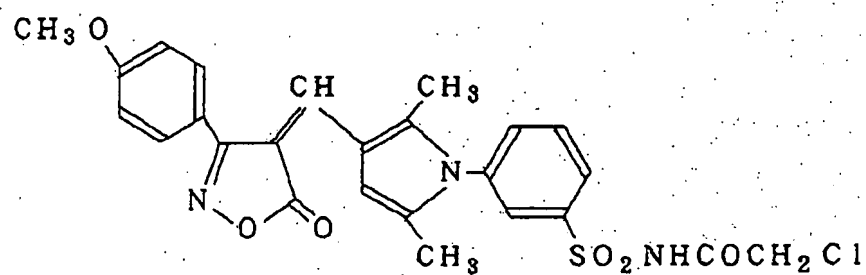


D-118

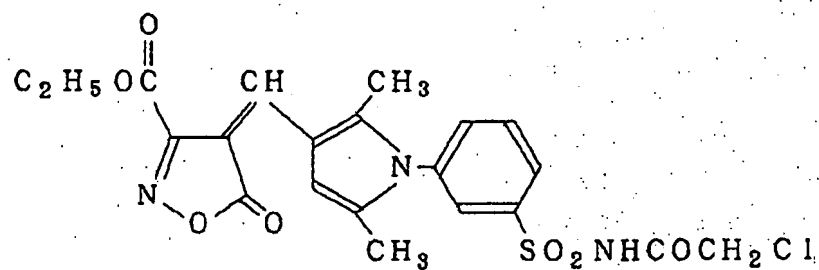


[0083]

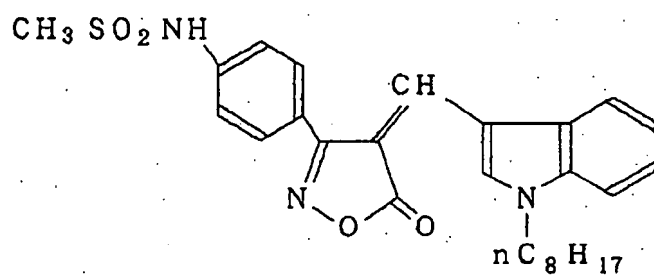
D-119



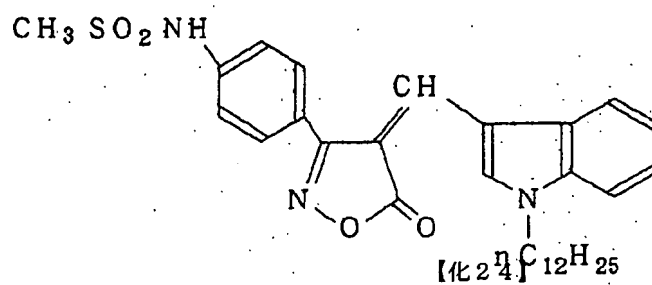
D-120



D-121

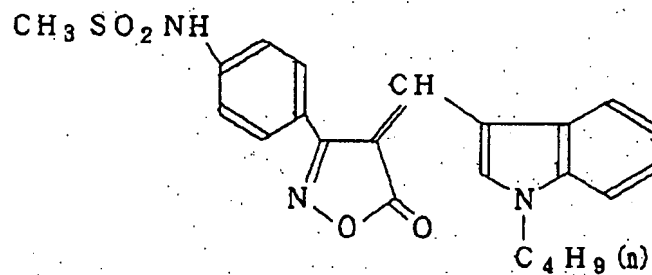


D-122

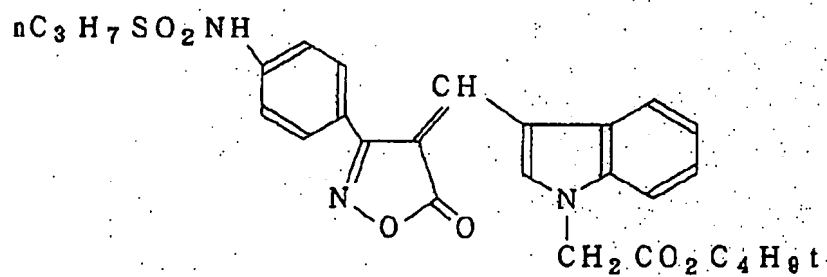


[0084]

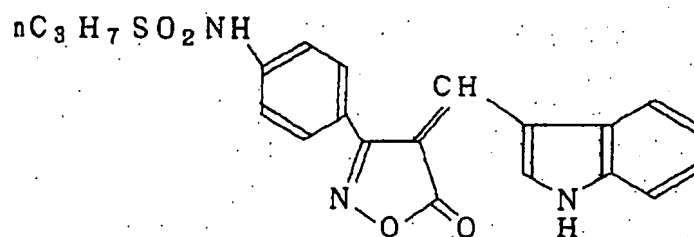
D-123



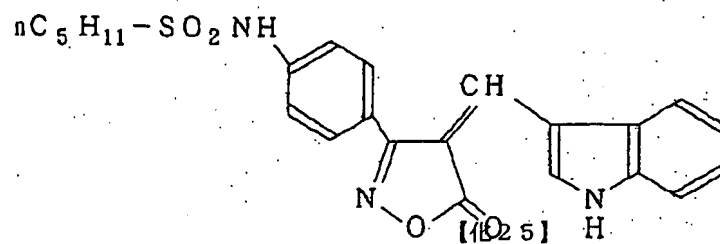
D-124



D-125



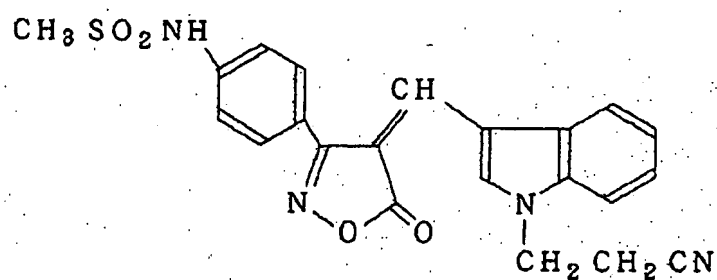
D-126



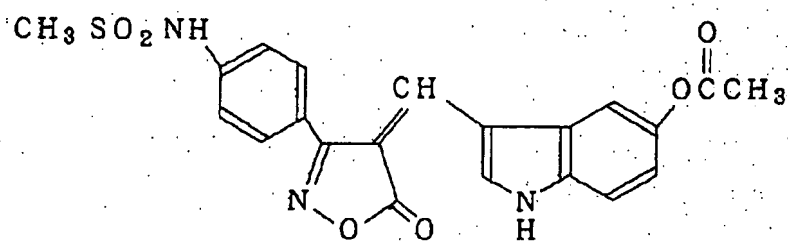
[0085]

[1025]

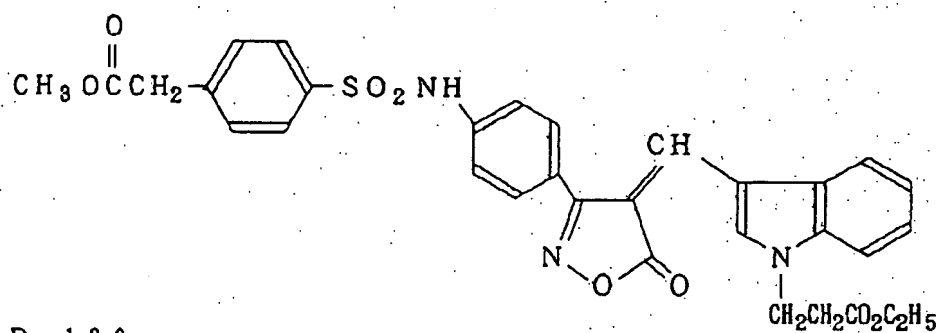
D-127



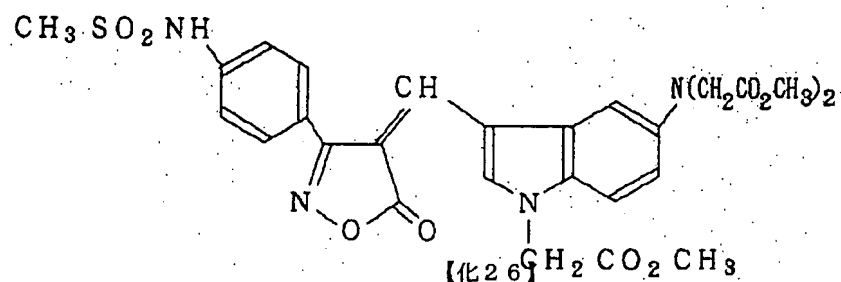
D-128



D-129



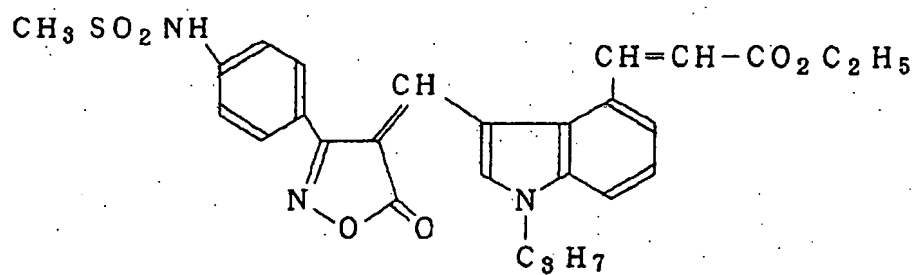
D-130



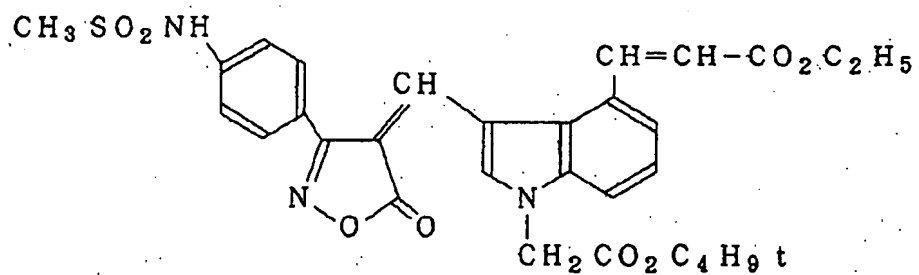
[0086]

[126]

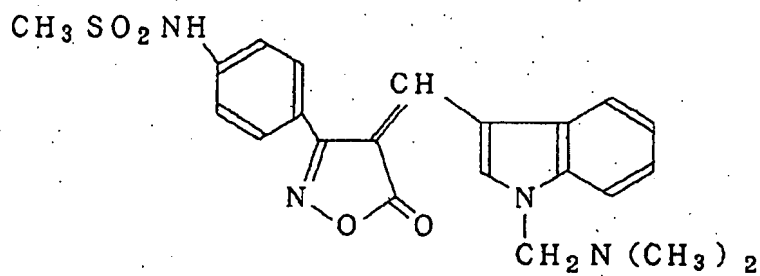
D-131



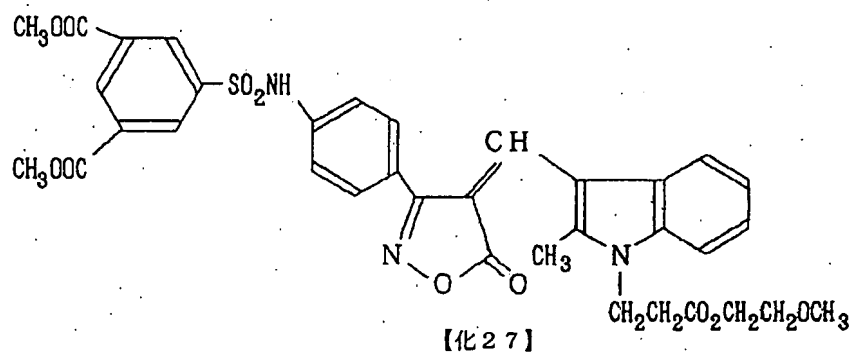
D-132



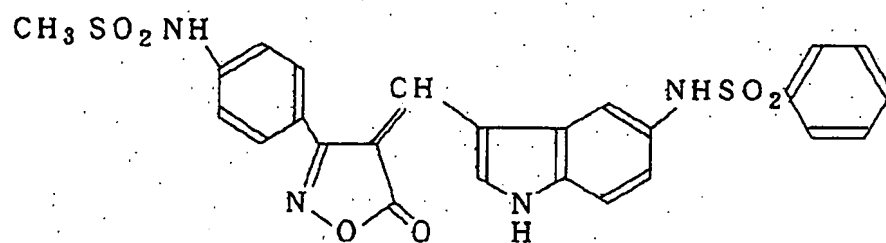
D-133



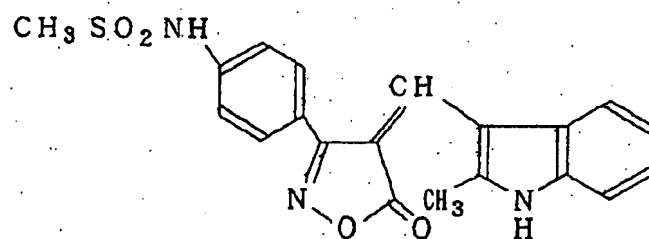
D-134



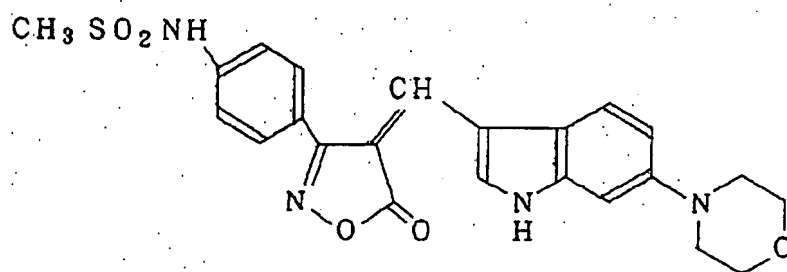
D-135



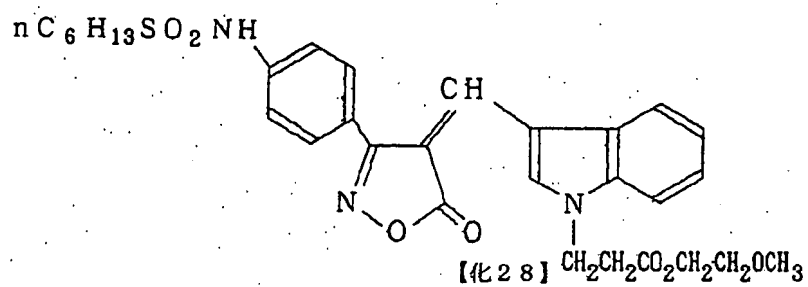
D-136



D-137



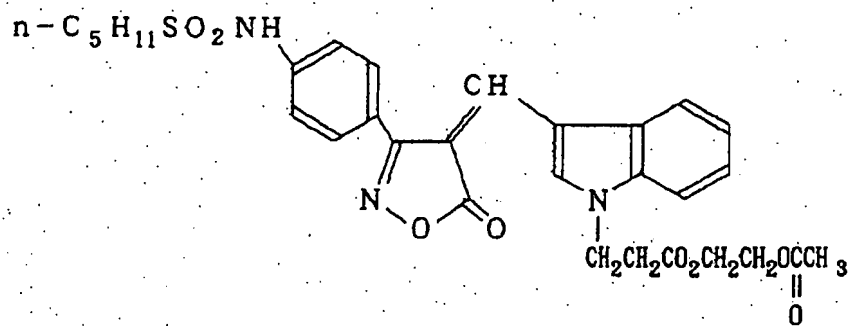
D-138



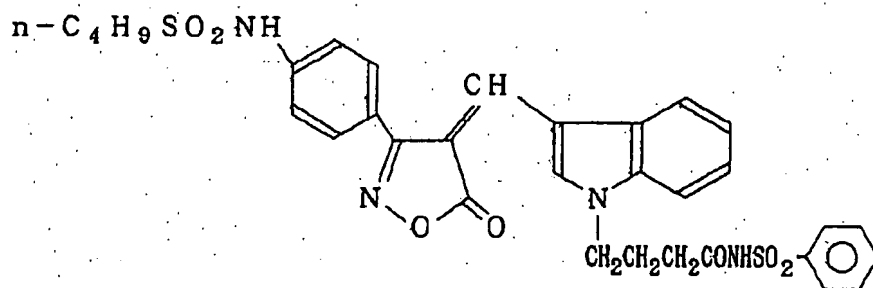
[0088]

[428]

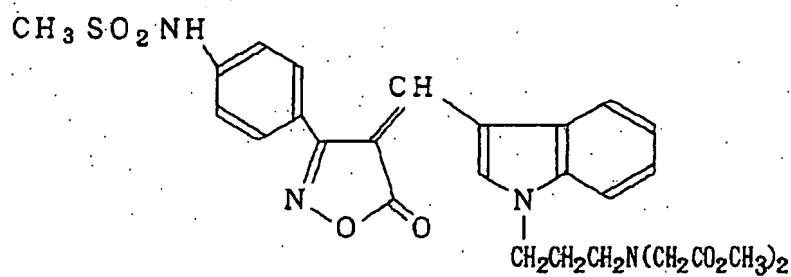
D-139



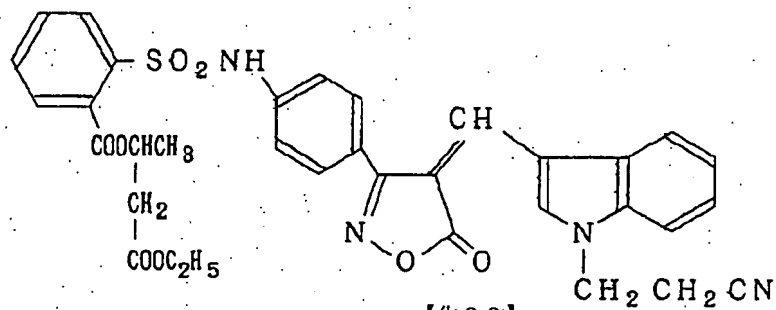
D-140



D-141



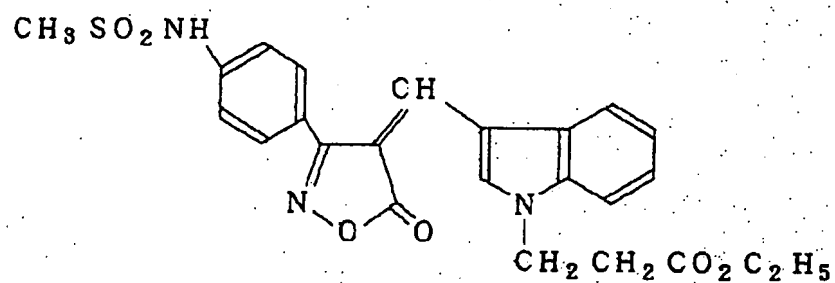
D-142



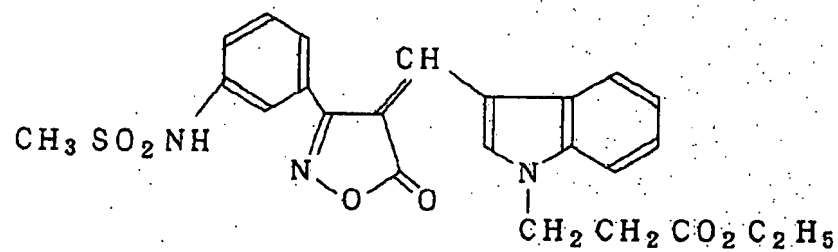
[0089]

[化29]

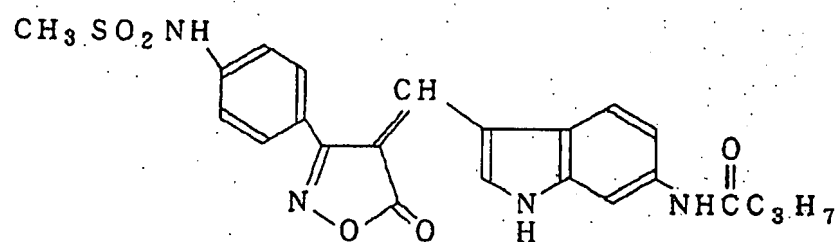
D-143



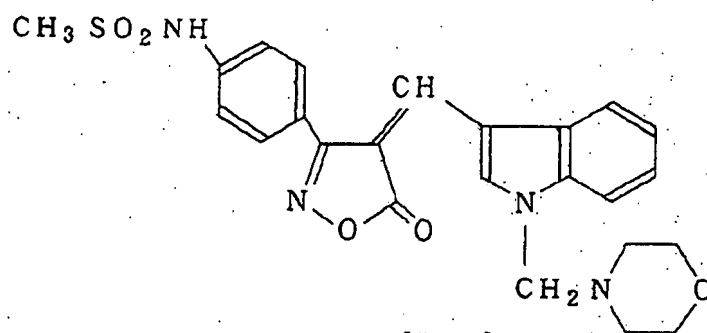
D-144



D-145

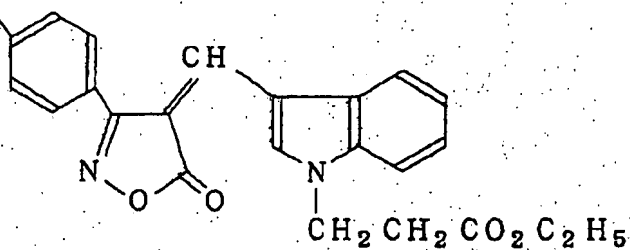
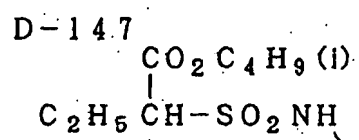


D-146

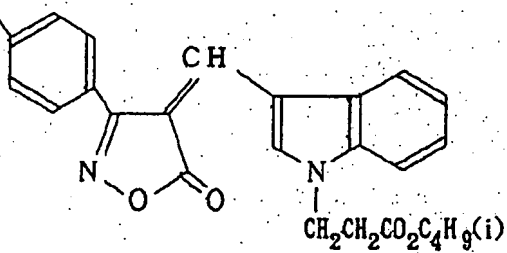
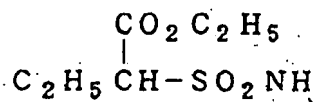


[0090]

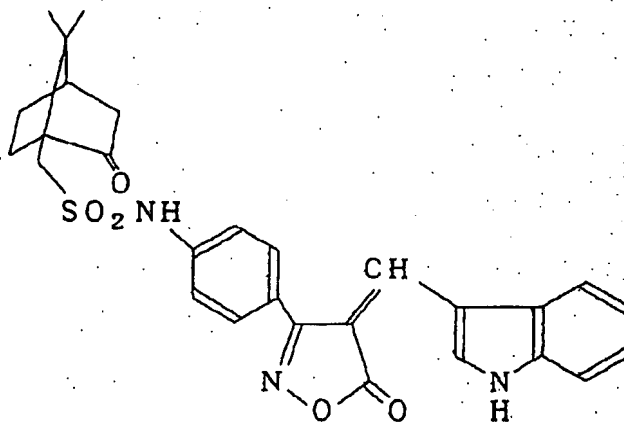
[430]



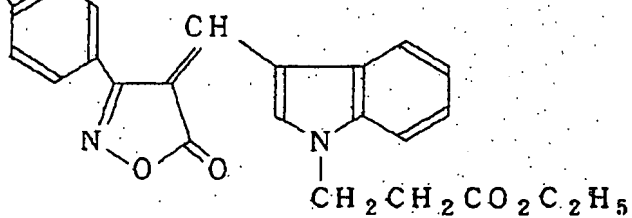
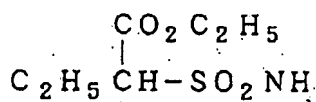
D-148



D-149



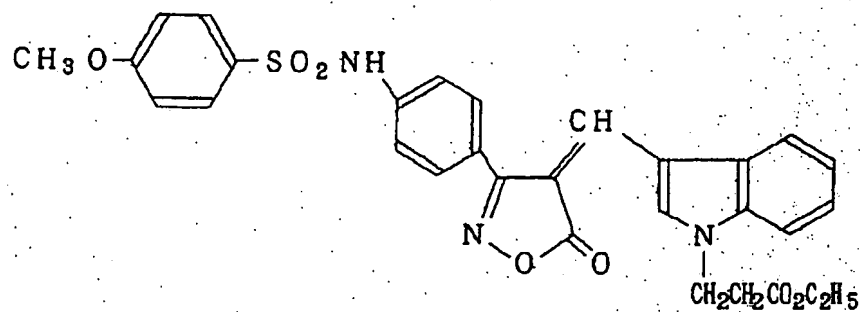
D-150



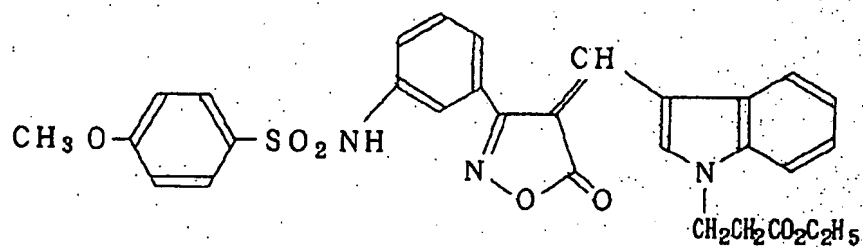
[0091]

[化31]

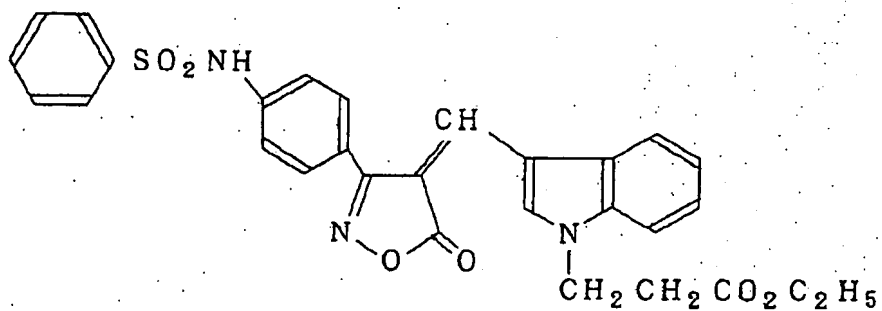
D-151



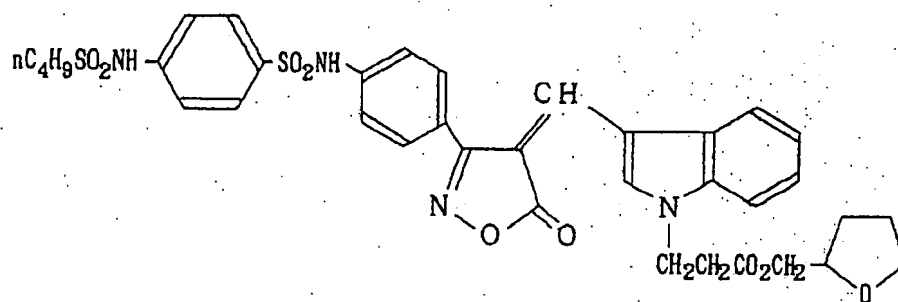
D-152



D-153



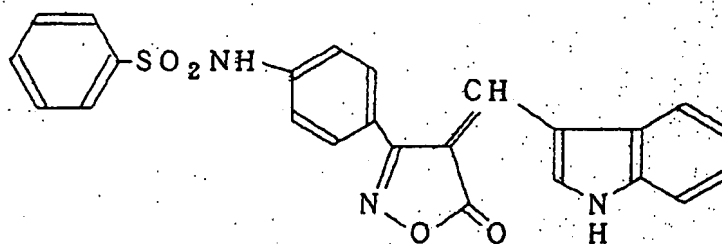
D-154



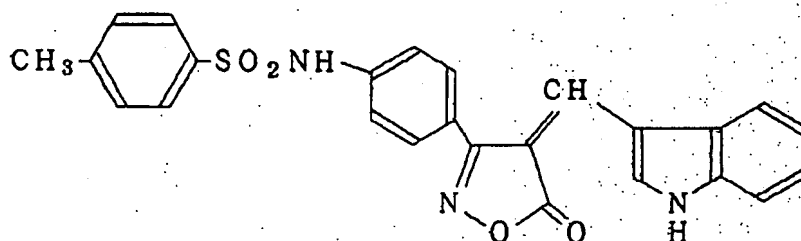
【0092】

【化32】

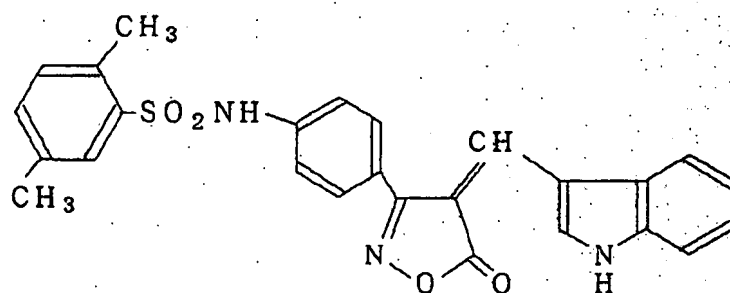
D-155



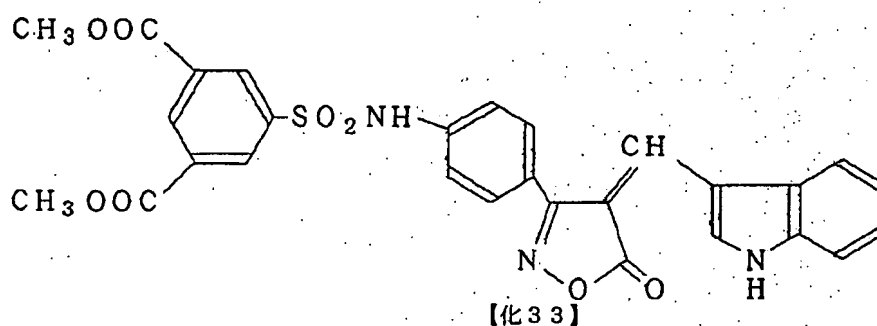
D-156



D-157



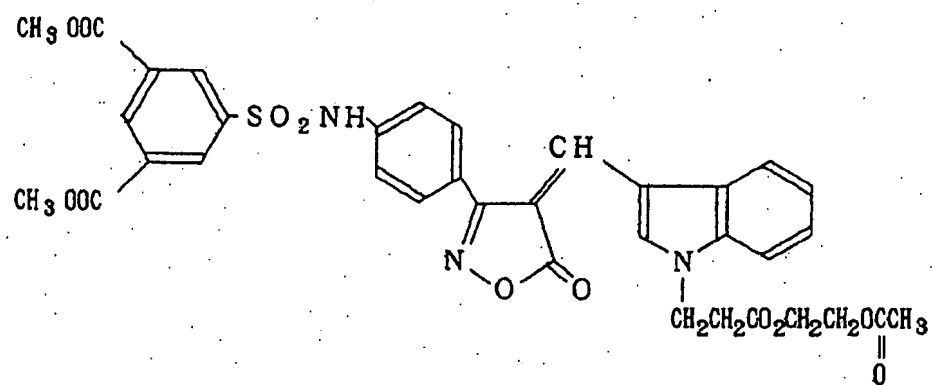
D-158



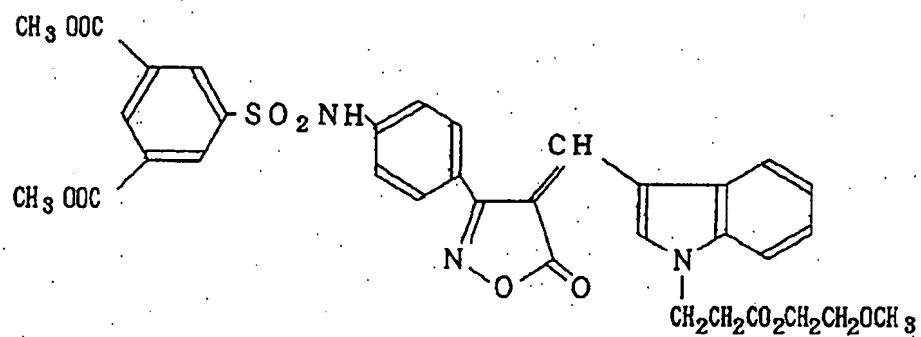
【0093】

【化33】

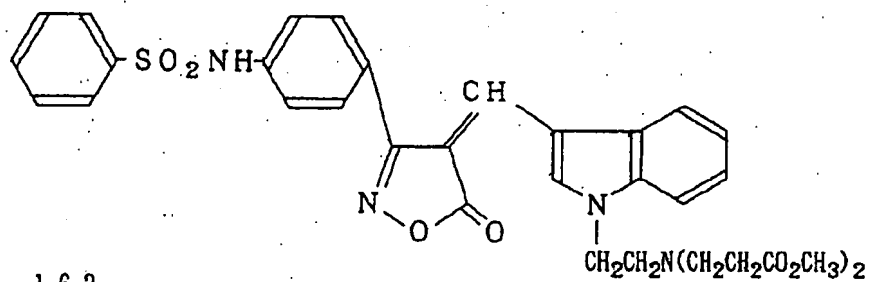
D-159



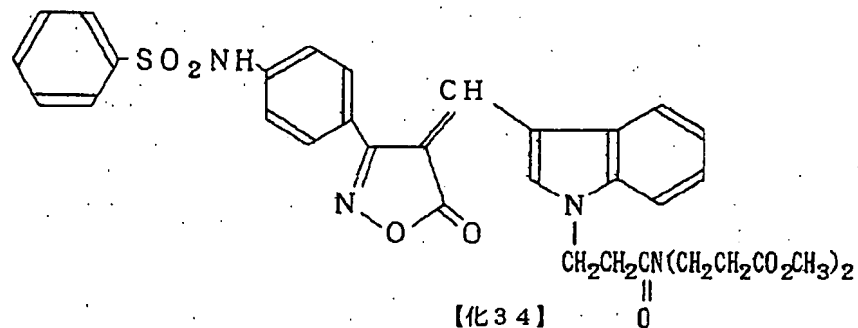
D-160



D-161



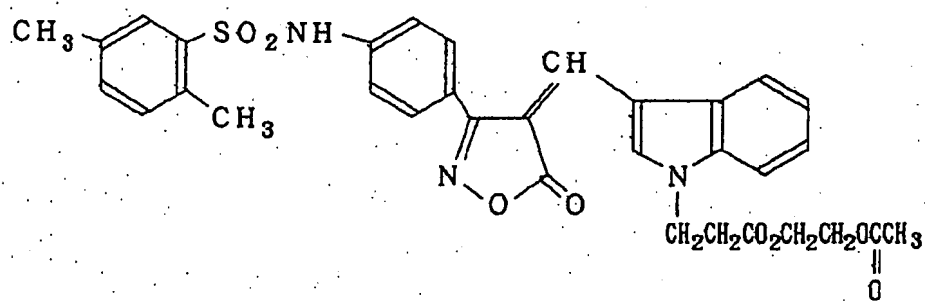
D-162



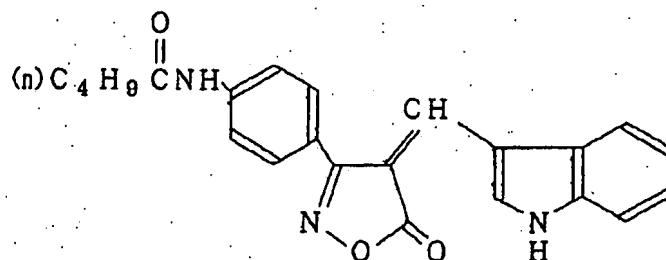
[0094]

[1134]

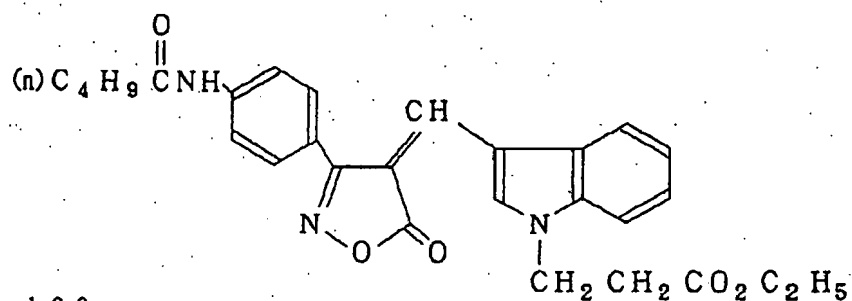
D-163



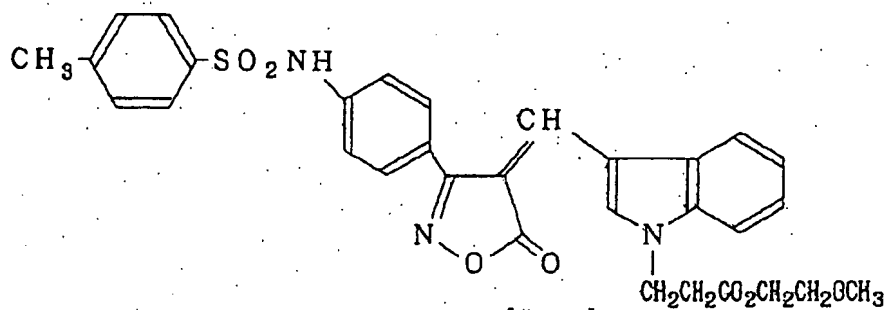
D-164



D-165



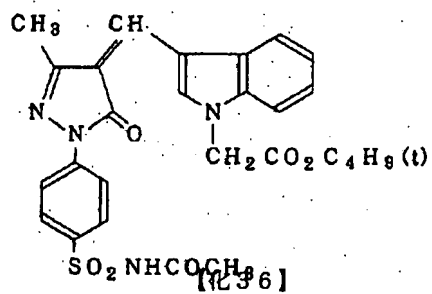
D-166



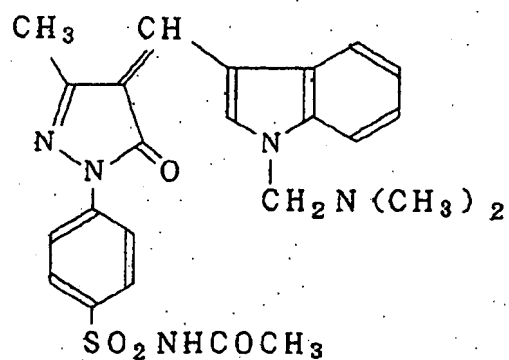
[0095]

【化35】

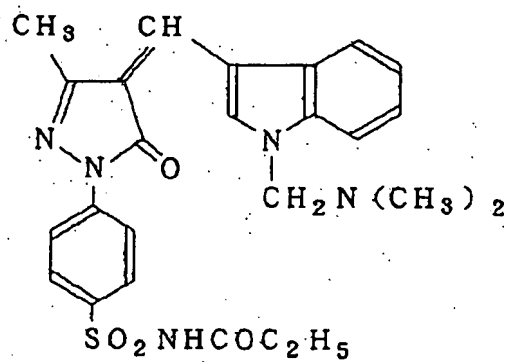
D-167



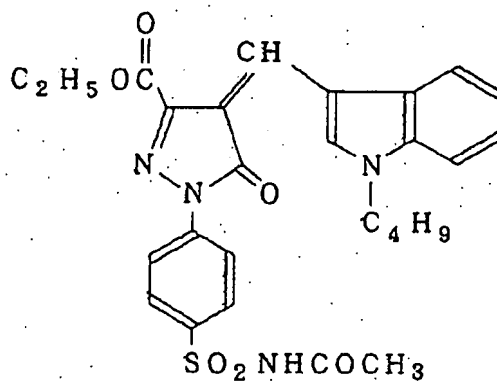
D-168



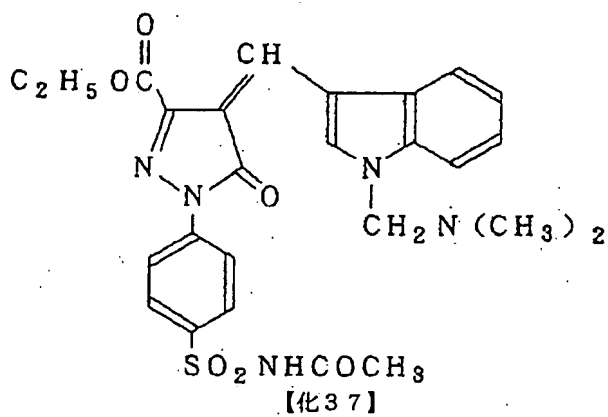
D-169



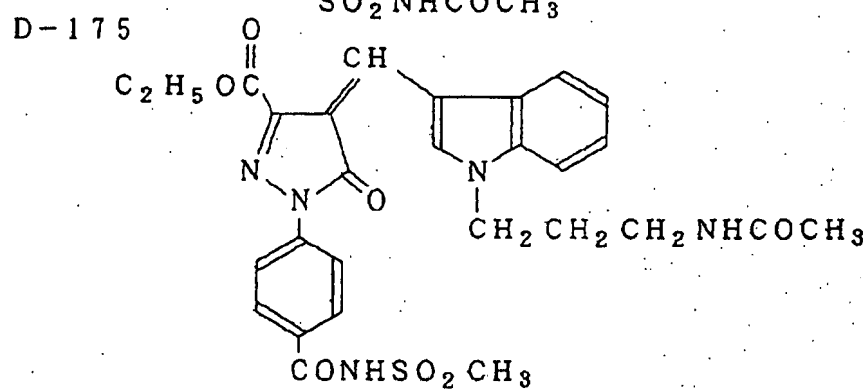
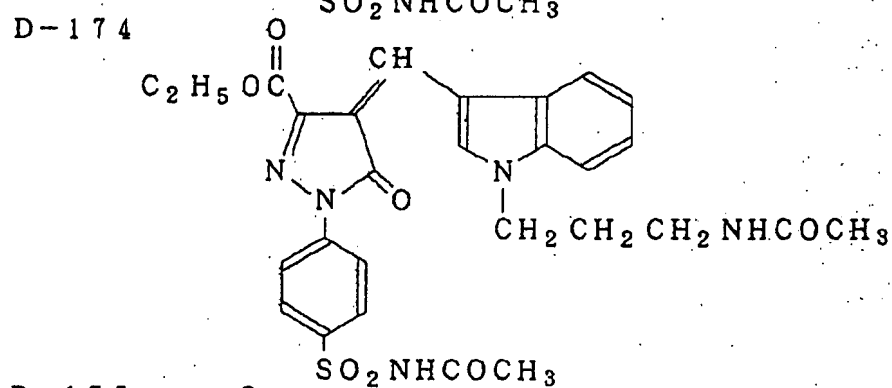
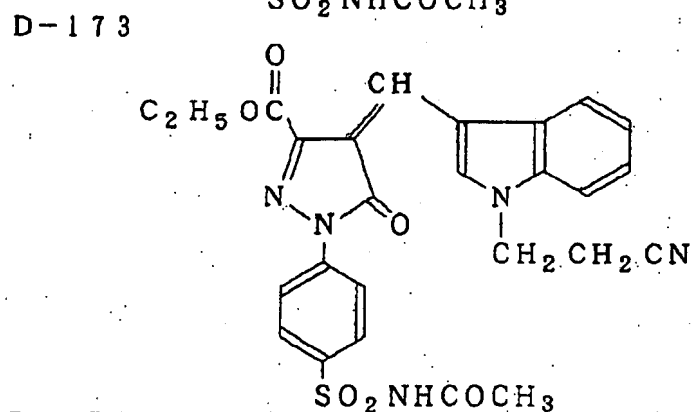
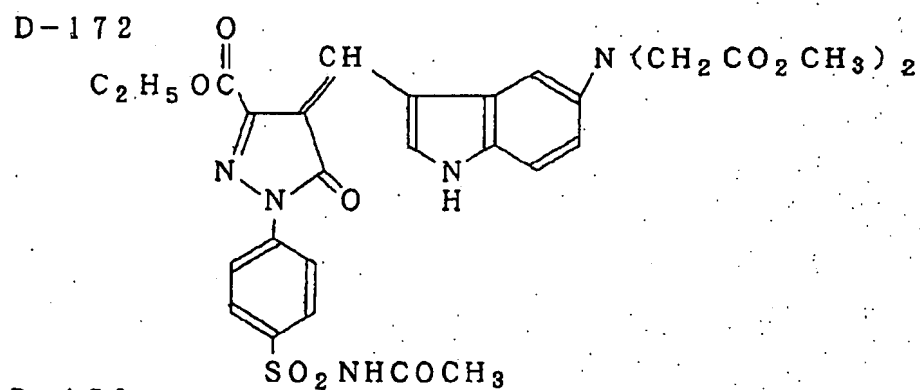
D-170



D-171



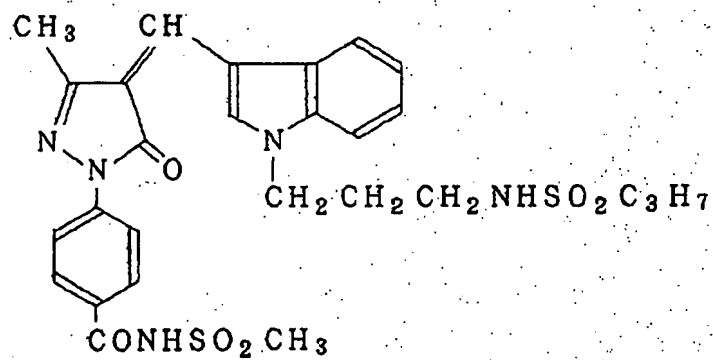
【0097】



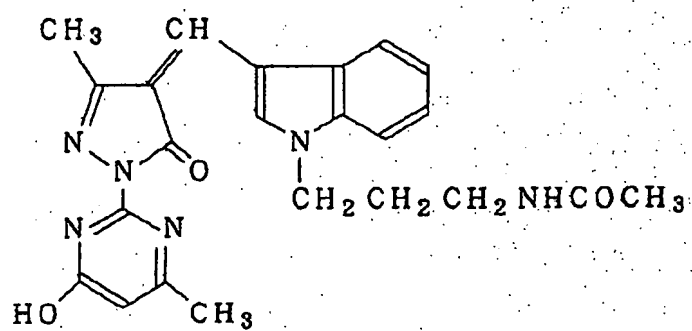
[0098]

[1238]

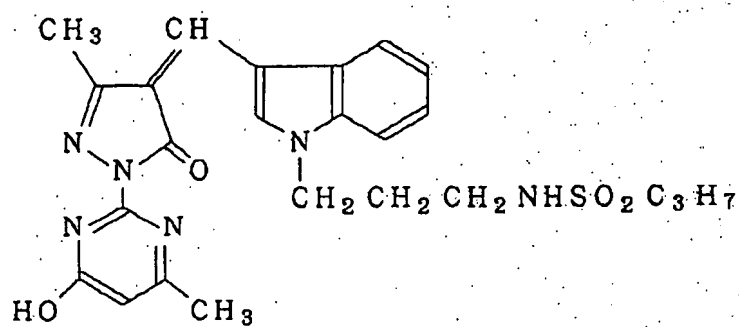
D-176



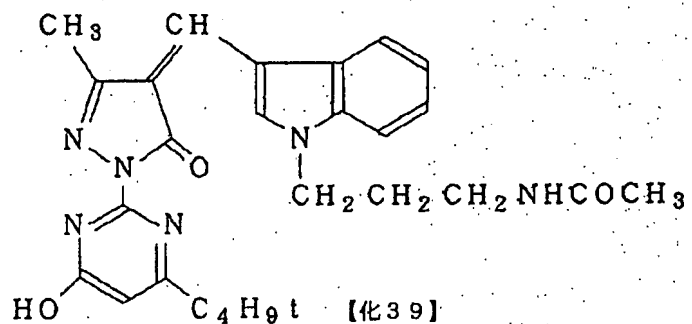
D-177



D-178



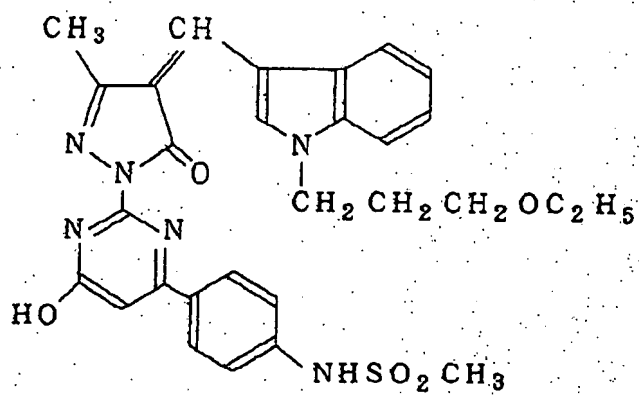
D-179



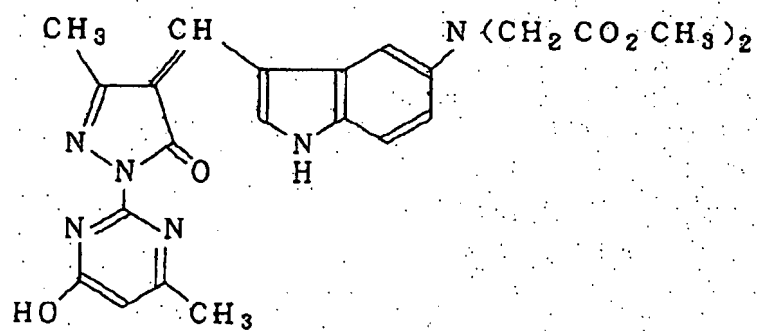
[0099]

[化39]

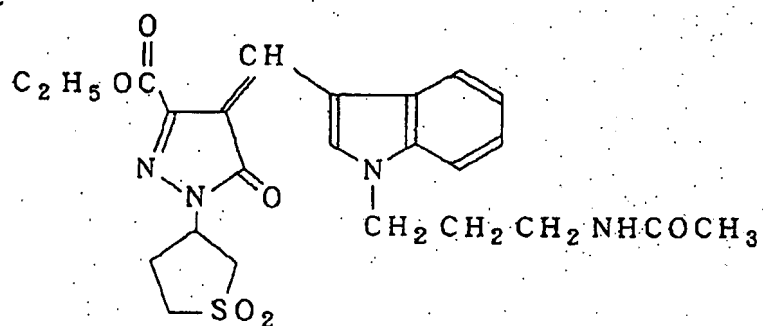
D-180



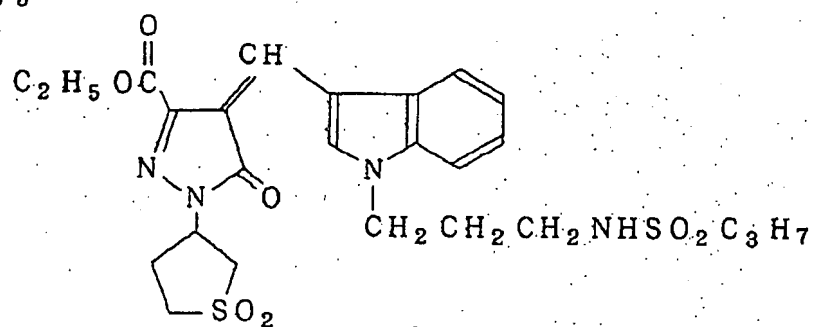
D-181



D-182



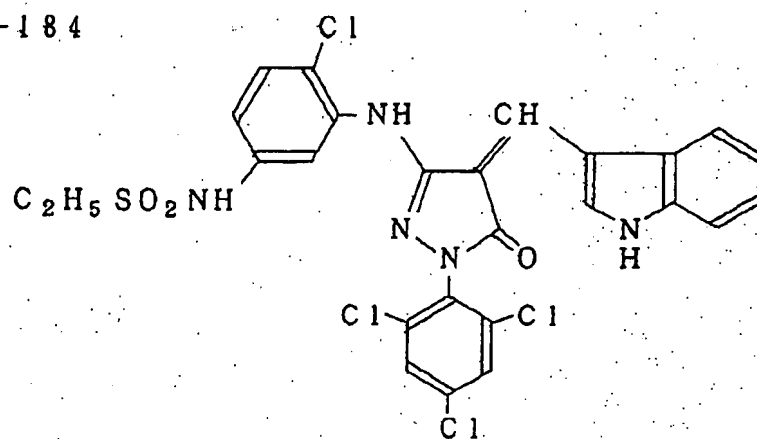
D-183



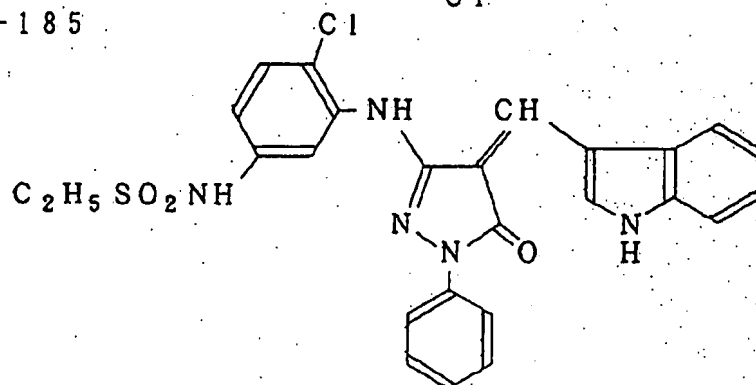
[0100]

[1140]

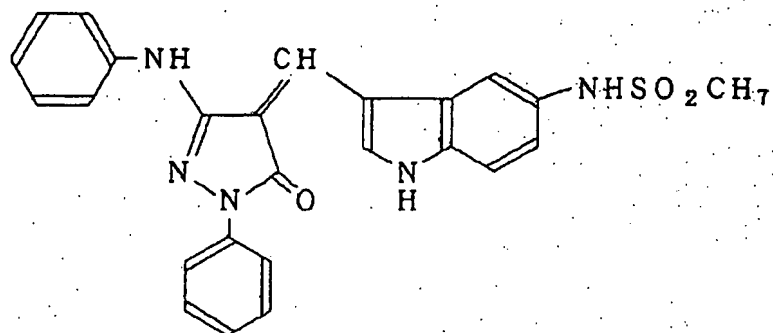
D-184



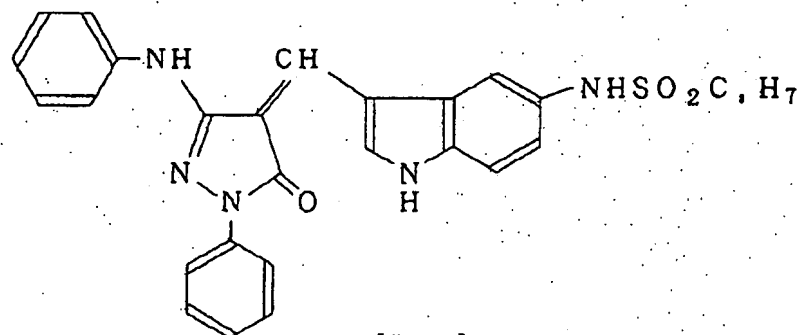
D-185



D-186

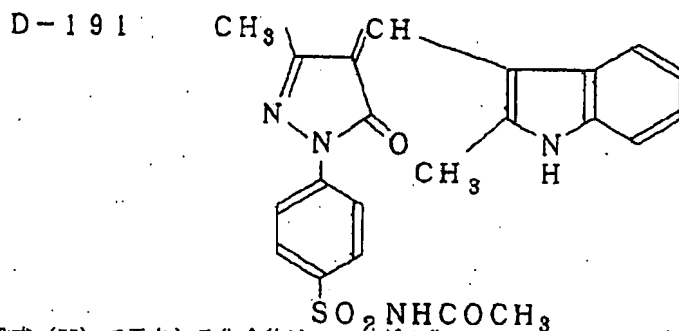
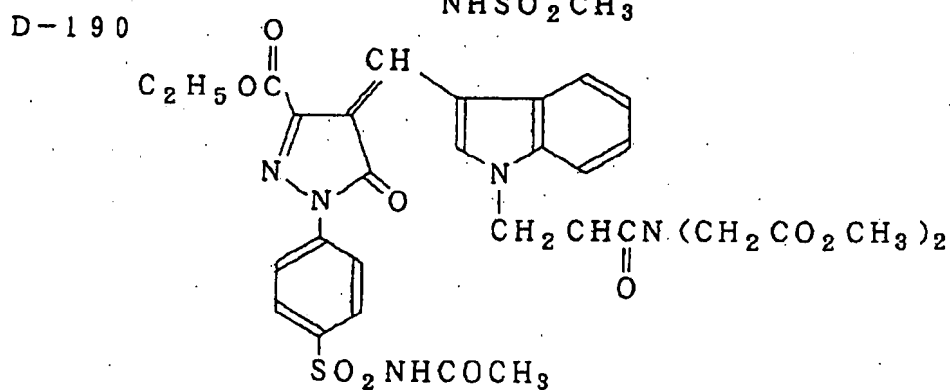
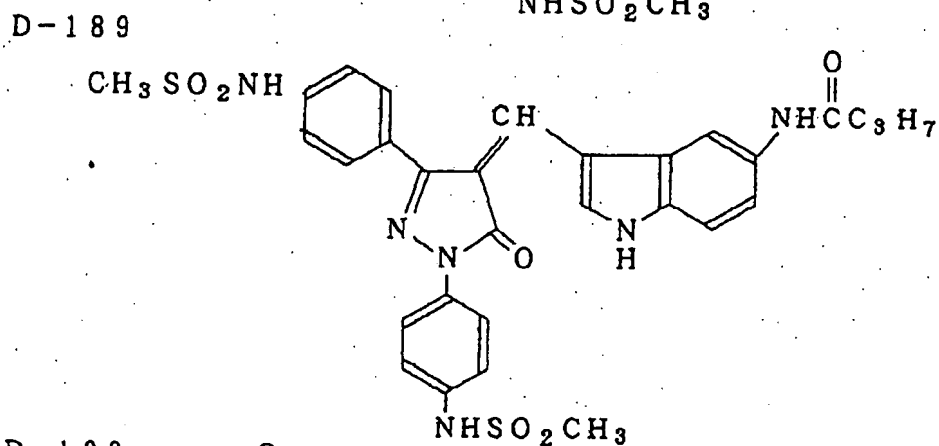
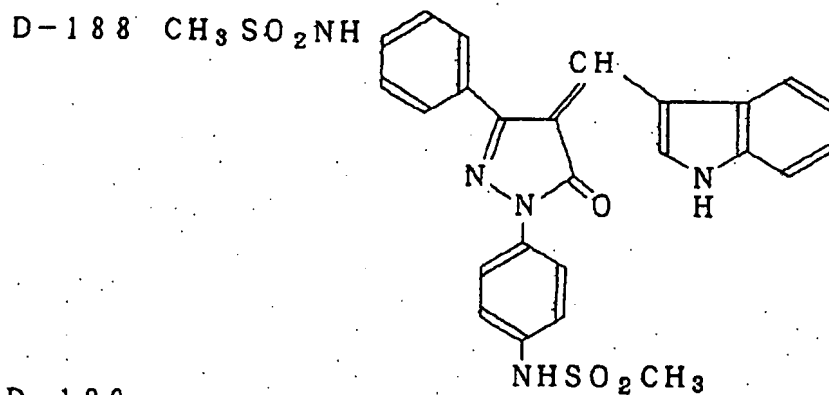


D-187.



【0 1 0 1】

【化 4 1】



本発明の一般式 (II) で示される化合物は、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を構成する親水性コロイド層に添加される。親水性コロイド層とは、非感光層（例えば、ハレーション防止層、イラジエーション防止層、フィルター層、下引層、中間層、混色防止層、紫外線吸収層、保護層）または感光層（ハロゲン化銀乳剤層）である。

【0102】好ましい態様としては、本発明の染料をイ

113
 ェローフィルターとして使用する場合、支持体上の青感色性層よりも支持体に近い側に位置する層に添加される。また、マゼンタフィルターとして、支持体上の緑感色性層よりも支持体に近い側に位置する層に添加される。

【0103】本発明の一般式(II)で示される化合物は、フィルター染料或いはアンチハレーション染料とし

て使用するとき任意の好ましい量を添加できるが、光学濃度が0.05ないし3.0の範囲の量で添加される。

【0104】本発明で用いられる高沸点有機溶媒について詳細に説明する。

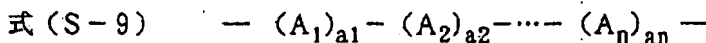
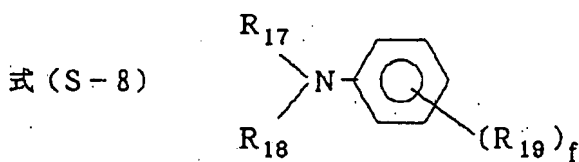
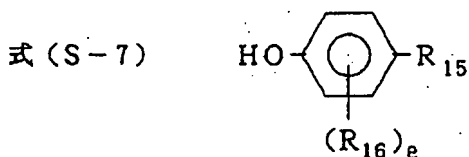
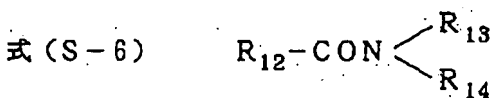
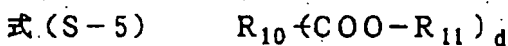
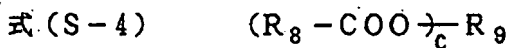
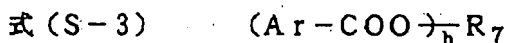
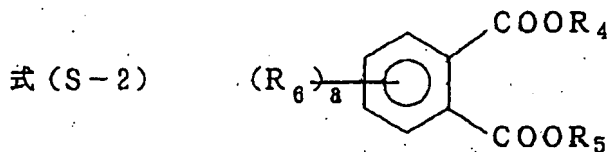
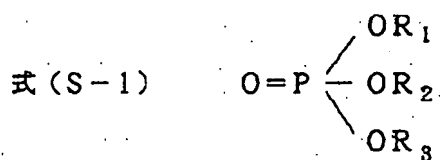
【0105】米国特許第2,322,027号等に記載の水中油滴分散法では常圧で沸点が約175℃以上の高沸点有機溶媒例えばフタル酸エステル類、リン酸エステル類、安息香酸エステル類、脂肪酸エステル類、アミド類、フェノール類、アルコール類、カルボン酸類、N、N-ジアルキルアニリン類、炭化水素類、オリゴマーないしポリマー類及び／または常圧で沸点約30℃ないし約160℃の低沸点有機溶媒例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばセカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン）、

アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等により親油性写真用有機化合物を溶解したのちゼラチン等親水性コロイドに乳化分散される。

【0106】ラテックス分散法の工程、効果及び含浸用のラテックスの具体例は米国特許第4,199,363号、西独特許出願（OLS）第2,541,274号、同第2,541,230号及び欧州特許第294,104A号に記載されている。これら高沸点有機溶媒やラテックスは単に分散媒としての機能だけでなく、その構造を選択することによりゼラチン膜の物理性の改良、発色の促進、発色色像の色相の調節、色像の堅牢性の改良等種々の機能を付与することができる。高沸点有機溶媒は液体状、ワックス状、固体状等いずれの形態であってもよく、好ましくは下記の式（S-1）～（S-9）により表わされる。

【0107】

【化42】



式 (S-1) において R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。

【0108】式 (S-2) において R_4 および R_5 はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、 R_6 はハロゲン原子 (F、Cl、Br、I 以下同じ)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、 a は 0~3 の整数を表わす。 a が複数のとき複数の R_6 は同じでも異なってもよい。

【0109】式 (S-3) において Ar はアリール基を

表わし、 b は 1~6 の整数を表わし、 R_7 は b 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

【0110】式 (S-4) において R_8 はアルキル基またはシクロアルキル基を表わし、 c は 1~6 の整数を表わし、 R_9 は c 価の炭化水素基またはエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表わす。

【0111】式 (S-5) において d は 2~6 の整数を表わし、 R_{10} は d 価の炭化水素基 (ただし芳香族基を除く) を表わし、 R_{11} はアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。

【0112】式(S-6)において R_{12} 、 R_{13} 及び R_{14} はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。 R_{12} と R_{13} または R_{13} と R_{14} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0113】式(S-7)において R_{15} はアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基またはシアノ基を表わし、 R_{16} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 e は0~3の整数を表わす。 e が複数のとき複数の R_{16} は同じでも異なってもよい。

【0114】式(S-8)において R_{17} 及び R_{18} はそれぞれ独立にアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わす。 R_{19} はハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表わし、 f は0~4の整数を表わす。 f が複数のとき複数の R_{19} は同じでも異なってもよい。

【0115】式(S-9)において A_1 、 A_2 、 \dots 、 A_n はそれぞれ異なる非発色性エチレン様モノマーより与えられる重合単位を表わし、 a_1 、 a_2 、 \dots 、 a_n はそれぞれの重合単位の重量分率を表わし、 n は1~30の整数を表わす。

【0116】式(S-1)~(S-8)において R_1 ~ R_6 、 R_8 、 R_{11} ~ R_{19} がアルキル基またはアリール基を含む基であるとき、アルキル基は直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよく、また不飽和結合を含んでいても置換基を有していてもよい。置換基の例として、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、エポキシ基がある。

【0117】式(S-1)~(S-8)において R_1 ~ R_6 、 R_8 、 R_{11} ~ R_{19} がシクロアルキル基またはシクロアルキル基を含む基であるとき、シクロアルキル基は3~8員の環内に不飽和結合を含んでよく、また置換基や架橋基を有していてもよい。置換基の例としてハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基、アルキル基があり、架橋基の例としてメチレン、エチレン、イソプロピリデンがある。

【0118】式(S-1)~(S-8)において R_1 ~ R_6 、 R_8 、 R_{11} ~ R_{19} がアリール基またはアリール基を含む基であるとき、アリール基はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基等の置換基で置換されていてもよい。

【0119】式(S-3)、(S-4)、(S-5)において R_7 、 R_9 または R_{10} が炭化水素基であるとき炭化水素基は環状構造(例えばベンゼン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環)や不飽和結合を含んでいてもよく、また置換基を有していてもよい。置換基の例とし

てハロゲン原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、エポキシ基がある。

【0120】式(S-9)において A_1 、 A_2 、 \dots 、 A_n を与える非発色性エチレン様モノマーの例としてアクリル酸エステル類、メタアクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタアクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類がある。

【0121】次に本発明において特に好ましい高沸点有機溶媒について述べる。

【0122】式(S-1)において R_1 、 R_2 及び R_3 は総炭素原子数(以下C数と略す)1~24(好ましくは4~18)のアルキル基(例えば n -ブチル、2-エチルヘキシル、3,3,5-トリメチルヘキシル、 n -ドデシル、 n -オクタデシル、ベンゼン、オレイン、2-クロロエチル、2,3-ジクロロプロピル、2-ブトキシエチル、2-フェノキシエチル)、C数5~24(好ましくは6~18)のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、4- t -ブチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)またはC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えばフェニル、クレジル、 p -ノニルフェニル、キシクル、クメニル、 p -メトキシフェニル、 p -メトキシカルボニルフェニル)である。

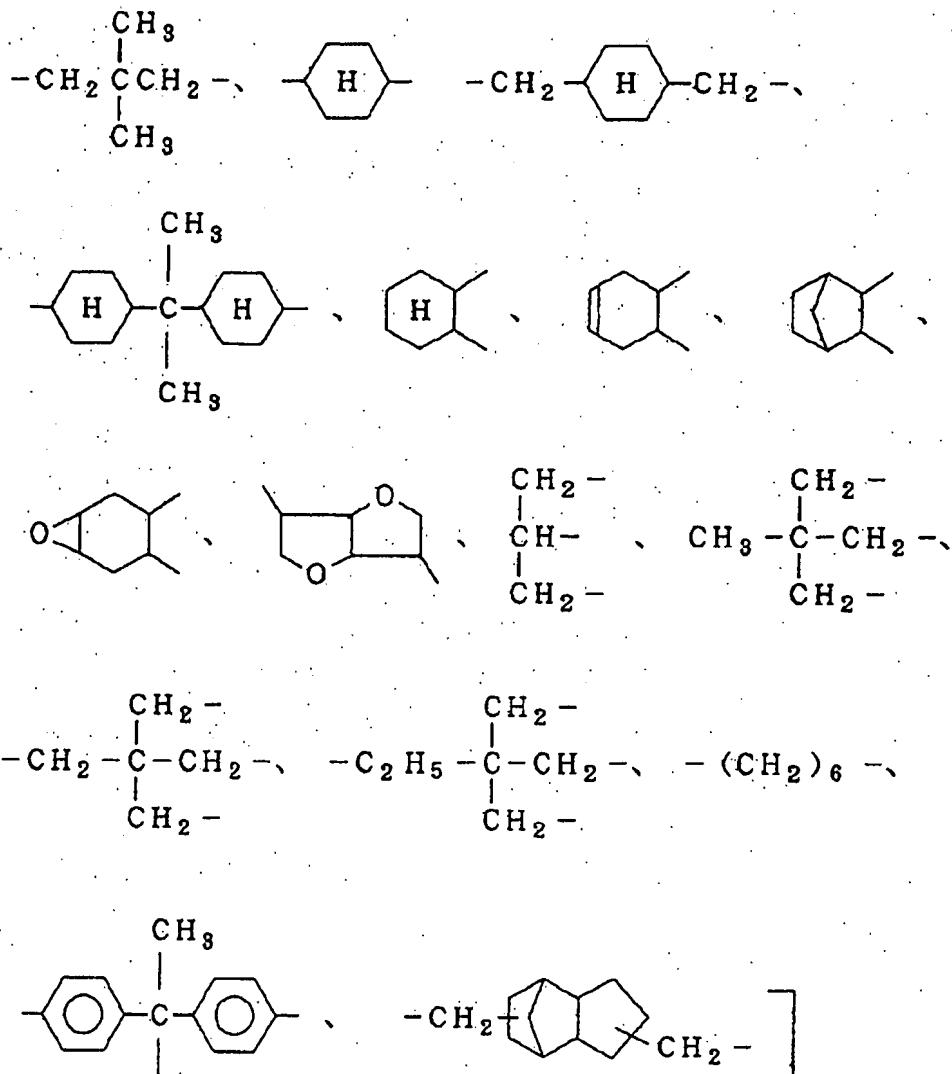
【0123】式(S-2)において R_4 及び R_5 はC数1~24(好ましくは4~18)のアルキル基(例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、エトキシカルボニルメチル、1,1-ジエチルプロピル、2-エチル-1-メチルヘキシル、シクロヘキシルメチル、1-エチル-1,5-ジメチルヘキシル)、C数5~24(好ましくは6~18)のシクロアルキル基(例えば前記 R_1 について挙げたアルキル基と同じ基、3,5,5-トリメチルシクロヘキシル、メンチル、ボルニル、1-メチルシクロヘキシル)またはC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えば前記 R_1 について挙げたアリール基、4- t -ブチルフェニル、4- t -オクチルフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル、2,4,6-ジ- t -ブチルフェニル、2,4-ジ- t -ペンチルフェニル)であり、 R_6 はハロゲン原子(好ましくはCl)、C数1~18のアルキル基(例えばメチル、イソプロピル、 t -ブチル、 n -ドデシル)、C数1~18のアルコキシ基(例えばメトキシ、 n -ブトキシ、 n -オクチルオキシ、メトキシエトキシ、ペンジルオキシ)、C数6~18のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、 p -トリルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4- t -ブチルフェノキシ)またはC数2~19のアルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、 n -ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル)であり、 a は0または1である。

【0124】式(S-3)においてArはC数6~24 (好ましくは6~18)のアリール基(例えばフェニル、4-クロロフェニル、4-メトキシフェニル、1-ナフチル、4-n-ブトキシフェニル、1,3,5-トリメチルフェニル)であり、bは1~4(好ましくは1~3)の整数であり、R₇はb価のC数2~24(好ま

しくは2~18)の炭化水素基[例えば前記R₄について挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、
-(CH₂)₂-、

【0125】

【化43】

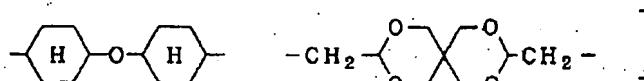


またはb価の炭素原子数4~8(好ましくは4~18)のエーテル結合で互いに結合した炭化水素基[例えば、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-, -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)₃-, -CH₂CH₂CH₂OCH

2CH₂CH₂-,

【0126】

【化44】



である。

【0127】式(S-4)においてR₈はC数1~24 (好ましくは1~17)のアルキル基(例えばメチル、n-プロピル、1-ヒドロキシエチル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、ペンタデシル、8,9-エポキシヘプタデシル)またはC数3~24(好ましくは6~

18)のシクロアルキル基(例えばシクロプロピル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)であり、cは1~4(好ましくは1~3)の整数であり、R₉はc価のC数2~24(好ましくは2~18)の炭化水素基またはc価の炭素原子数4~24(好ましくは4~18)のエーテル結合で互いに連結した炭化水素基(例え

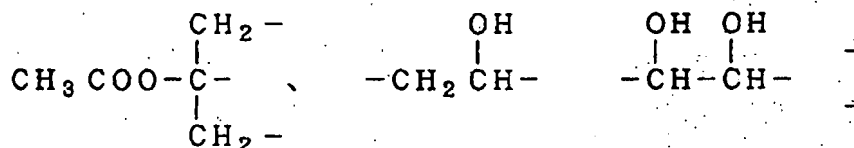
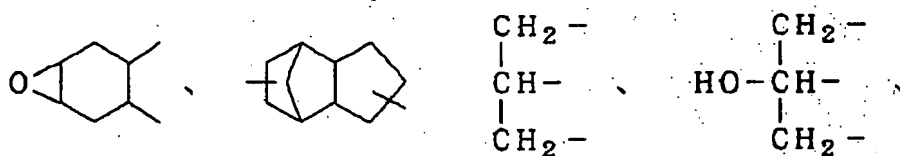
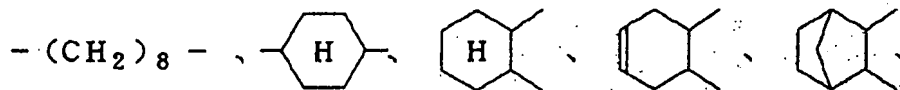
ば前記R₇について挙げた基)である。

【0128】式(S-5)においてdは2~4(好ましくは2または3)であり、R₁₀はd価の炭化水素基[例えば、-CH₂-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-

-, -(CH₂)₇-,

【0129】

【化45】



であり、R₁₁はC数1~24(好ましくは4~18)のアルキル基、C数5~24(好ましくは6~18)のシクロアルキル基またはC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えば前記R₄について挙げたアルキル基、シクロアルキル、アリール基)である。

【0130】式(S-6)においてR₁₂はC数1~24(好ましくは3~20)のアルキル基(例えばn-プロピル、1-エチルペンチル、n-ウンデシル、n-ペンタデシル、2, 4-ジ- t-ペンチルフェノキシメチル、4- t-オクチルフェノキシメチル、3-(2, 4-ジ- t-ブチルフェノキシ)プロピル、1-(2, 4-ジ- t-ブチルフェノキシ)プロピル)、C数5~24(好ましくは6~18)のシクロアルキル基(例えばシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル)またはC数6~24(好ましくは6~18)のアリール基(例えば前記Arについて挙げたアリール基)であり、R₁₃及びR₁₄はC数1~24(好ましくは1~18)のアルキル基(例えばメチル、エチル、イソプロピル、n-ブチル、n-ヘキシル、2-エチルヘキシル、n-ドデシル)、C数5~18(好ましくは6~15)のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロプロピル)またはC数6~18(好ましくは6~15)のアリール基(例えばフェニル、1-ナフチル、p-トリル)である。R₁₃とR₁₄とが互いに結合し、Nとともにピロリジン環、ピペリジン環、モルホリン環を形成してもよく、R₁₂とR₁₃とが互いに結合してピロリドン環を形成してもよい。

【0131】式(S-7)においてR₁₅はC数1~24(好ましくは1~18)のアルキル基(例えばメチル、

イソプロピル、t-ブチル、t-ペンチル、t-ヘキシル、t-オクチル、2-ブチル、2-ヘキシル、2-オクチル、2-ドデシル、2-ヘキサデシル、t-ペンタデシル)、C数3~18(好ましくは5~12)のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、C数2~24(好ましくは5~17)のアルコキシカルボニル基(例えばn-ブトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル、n-ドデシルオキシカルボニル) C数1~24(好ましくは1~18)のアルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル、n-ブチルスルホニル、n-ドデシルスルホニル)、C数6~30(好ましくは6~24)のアリールスルホニル基(例えばp-トリルスルホニル、p-ドデシルフェニルスルホニル、p-ヘキサデシルオキシフェニルスルホニル)、C数6~32(好ましくは6~24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル)またはシアノ基であり、R₁₆はハロゲン原子(好ましくはCl)、C数1~24(好ましくは1~18)のアルキル基(例えば前記R₁₅について挙げたアルキル基)、C数3~18(好ましくは5~17)のシクロアルキル基(例えばシクロペンチル、シクロヘキシル)、C数6~32(好ましくは6~24)のアリール基(例えばフェニル、p-トリル) C数1~24(好ましくは1~18)のアルコキシ基(例えばメトキシ、n-ブトキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ベンジルオキシ、n-ドデシルオキシ、n-ヘキサデシルオキシ)またはC数6~32(好ましくは6~24)のアリールオキシ基(例えばフェノキシ、p-t-ブチルフェノキシ、p-t-オクチルフェノキシ、m-ペンタデシルフェノキシ、p-ドデシルオキシ

フェノキシ) であり、 e は 0~2 (好ましくは 1 または 2) の整数である。

【0132】式 (S-8) において R_{17} 及び R_{18} は前記 R_{13} 及び R_{14} と同じであり、 R_{19} は前記 R_{16} と同じである。

【0133】式 (S-9) で表わされるポリマーの平均分子量は約 1,000~約 1,000,000 (好ましくは約 5,000~約 100,000) であり、非発色性エチレン様モノマーの単独重合体、共重合体のいずれであってもよく、共重合体の場合ランダムな共重合体であっても特定のシーケンスを持つ共重合体 (ブロック共重合体、交互共重合体等) であってもよい。好ましい非発色性エチレン様モノマーの例としてアクリル酸エステル類 (例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、 t -ブチルアクリレート、 n -ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 n -オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのアクリレート ($n=9$))、メタアクリル酸エステル類 (例えばメチルメタアクリレート、 n -ブチルメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、オクチルメタアクリレート、スルホプロピルメタアクリレート、フルフリルメタアクリレート、フェニルメタアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、2-メトキシエチルメタアクリレート、2-アセトキシエチルメタアクリレート、2-ブトキシエチルメタアクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルのメタアクリレート ($n=6$))、ビニルエステル類 (例えばビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルフェニルアセテート、ビニルベンゾエート、ビニルカプロレート、ビニルクロロアセテート)、アクリルアミド類 (例えばアクリルアミド、 N -メチルアクリルアミド、

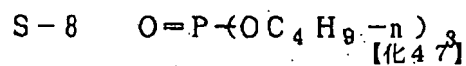
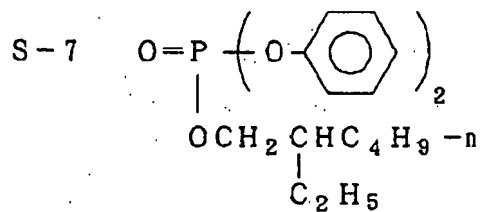
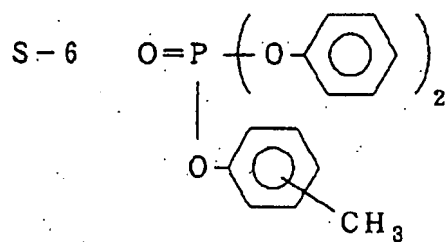
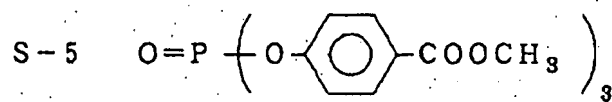
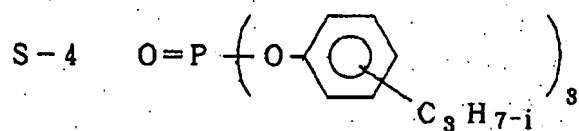
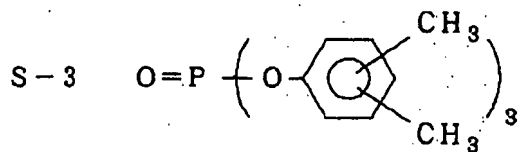
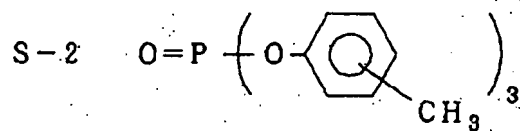
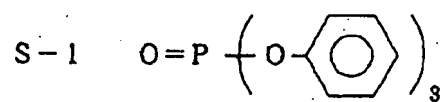
N -エチルアクリルアミド、 N -ブチルアクリルアミド、 N - t -ブチルアクリルアミド、 N -シクロヘキシルアクリルアミド、 N -メトキシエチルアクリルアミド、 N -フェニルアクリルアミド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 N 、 N -ジエチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド)、メタアクリルアミド類 (例えばメタアクリルアミド、 N -メチルメタアクリルアミド、 N -エチルメタアクリルアミド、 N -ブチルメタアクリルアミド、 N - t -ブチルメタアクリルアミド、 N -シクロヘキシルメタアクリルアミド、 N -(2-メトキシエチル)メタアクリルアミド、 N 、 N -ジメチルメタアクリルアミド、 N 、 N -ジエチルメタアクリルアミド、 N -フェニルメタアクリルアミド、 N -(2-シアノエチル)メタアクリルアミド)、オレフィン類 (例えばエチレン、プロピレン、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、1-ブテン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン)、スチレン類 (例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロロメチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン、メトキシカルボニルスチレン)、ビニルエーテル類 (例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル)、アクリロニトリル類 (例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリル、クロトノニトリル) 及びその他のビニルモノマー類 (例えばブチルクロトネート、ヘキシルクロトネート、ジメチルイタコネート、ジブチルイタコネート、ジメチルマレエート、ジエチルマレエート、ジブチルマレエート、ジメチルフマレート、ジブチルフマレート、メチルビニルケトン、 N -ビニルオキサゾリドン、 N -ビニルピロリドン、4-ビニルピリジン) が挙げられる。

【0134】以下に本発明において用いられる高沸点有機溶媒の具体例を示す。

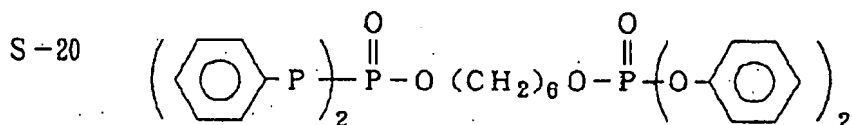
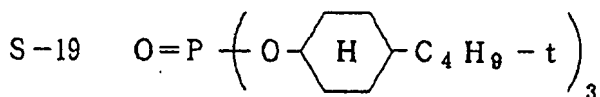
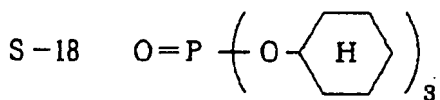
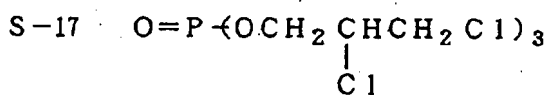
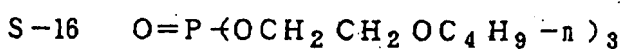
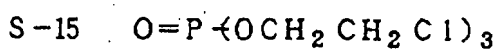
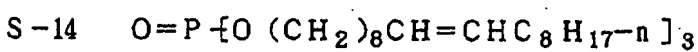
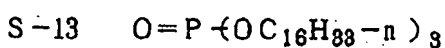
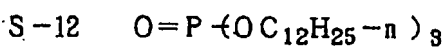
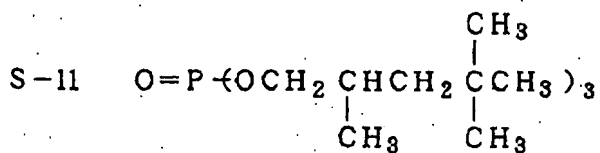
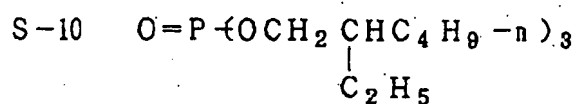
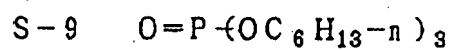
【0135】

【化46】

式 (S-1) で表わされる化合物



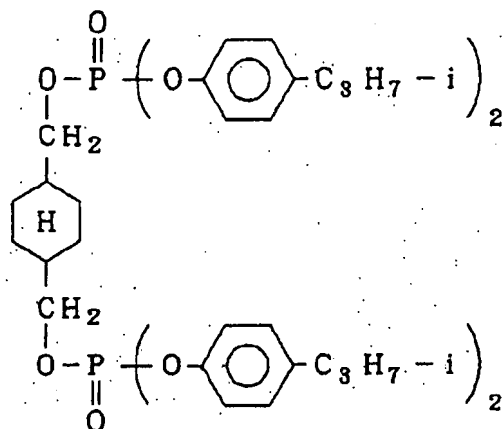
[0136]



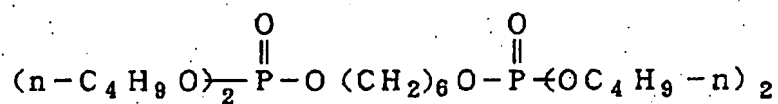
【0137】

【化48】

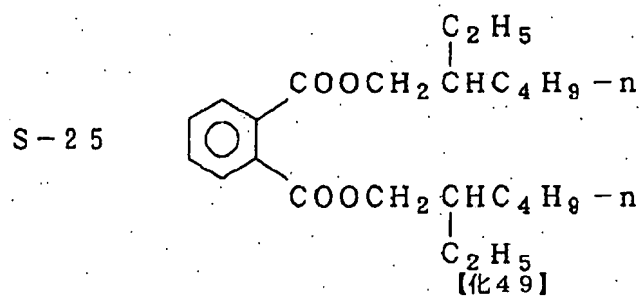
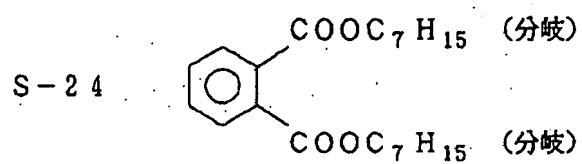
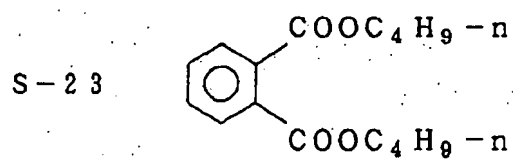
S-21



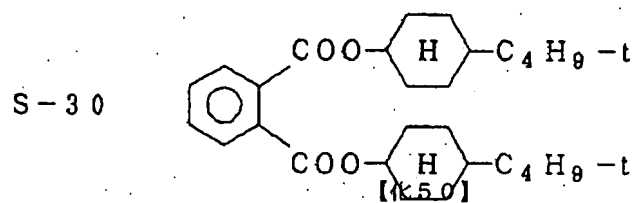
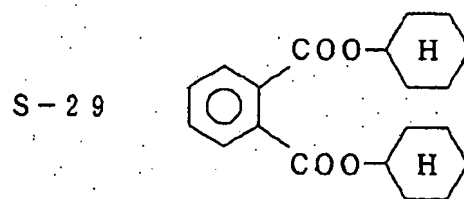
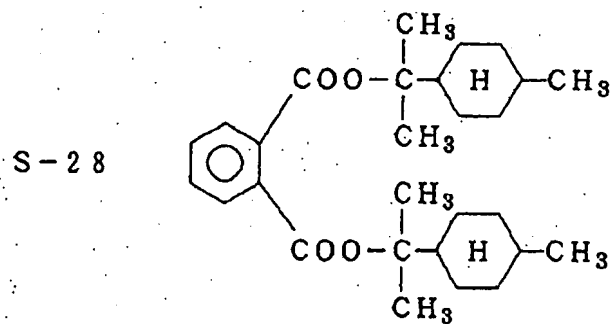
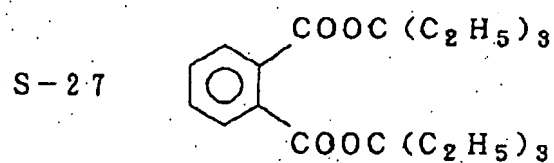
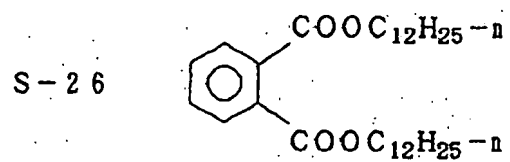
S-22



式(S-2)で表わされる化合物

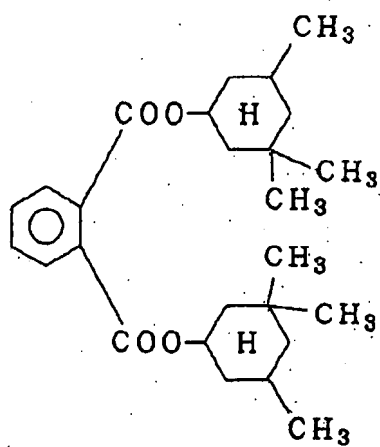


【0138】

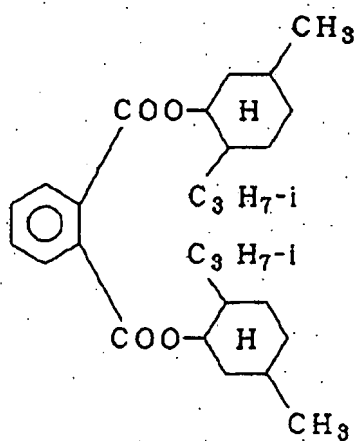


[0139]

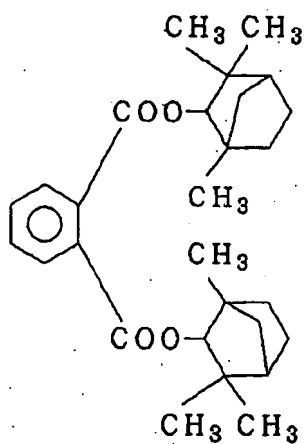
S-31



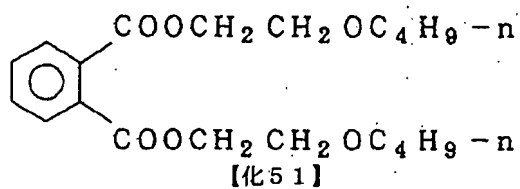
S-32



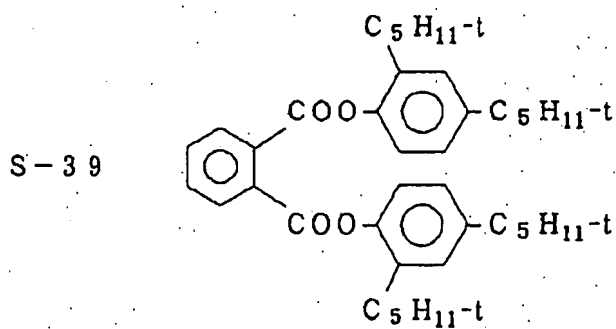
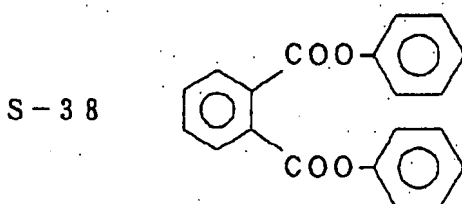
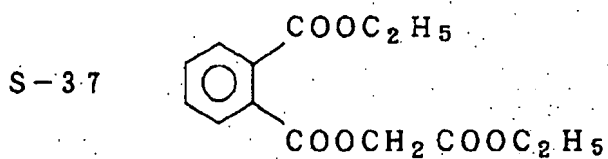
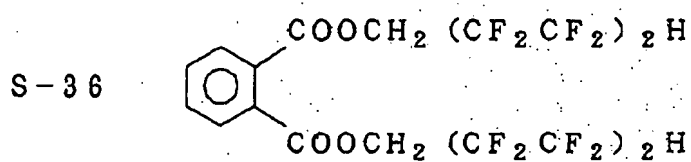
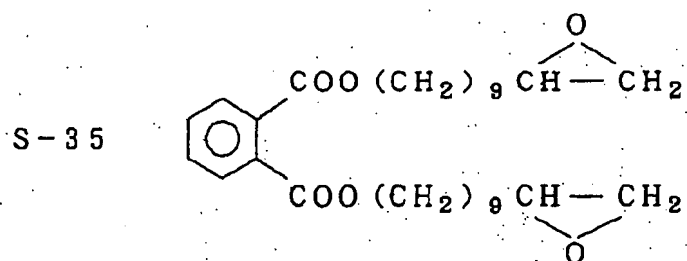
S-33



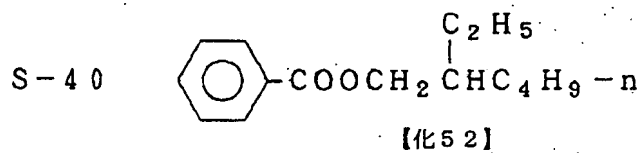
S-34



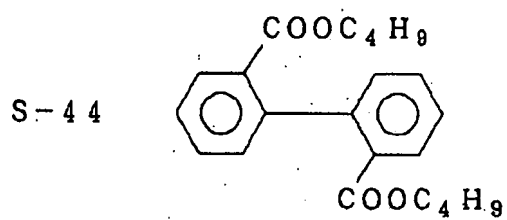
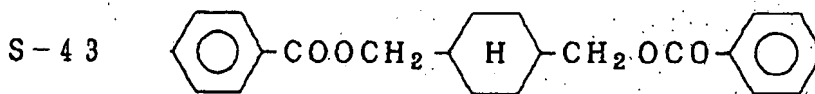
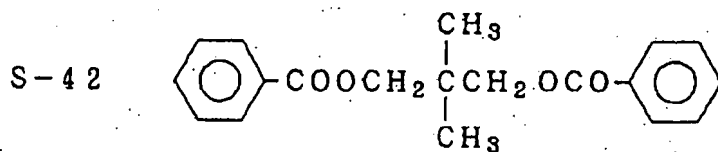
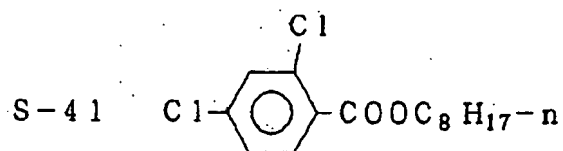
【0140】



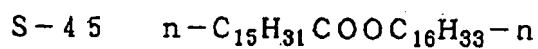
式 (S-3) で表される化合物



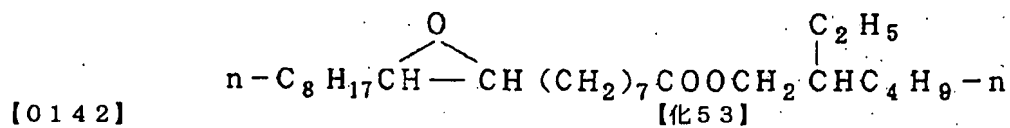
【0141】



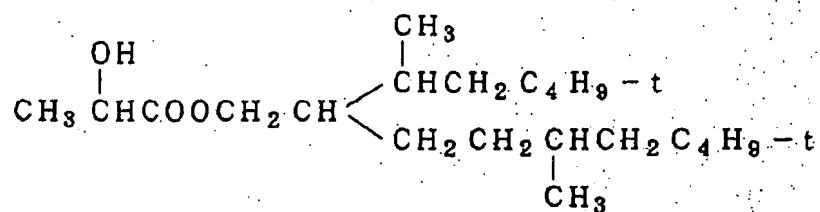
式 (S-4) で表わされる化合物



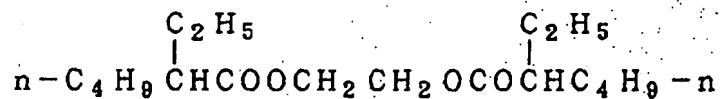
S-46



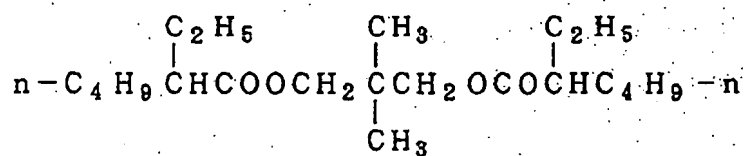
S-47



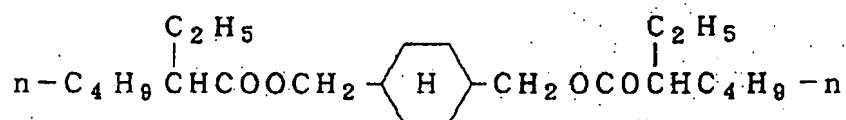
S-48



S-49

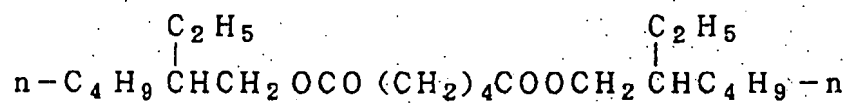


S-50



式(S-5)で表わされる化合物

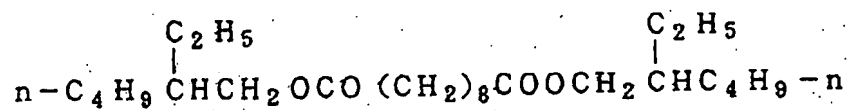
S-51



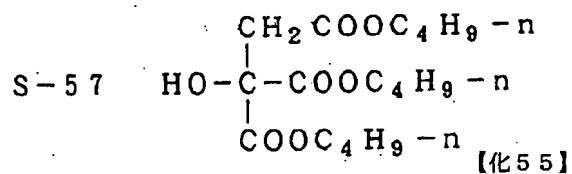
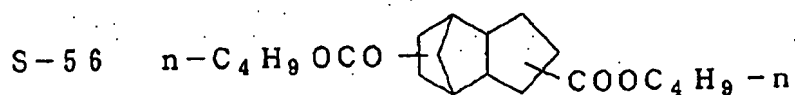
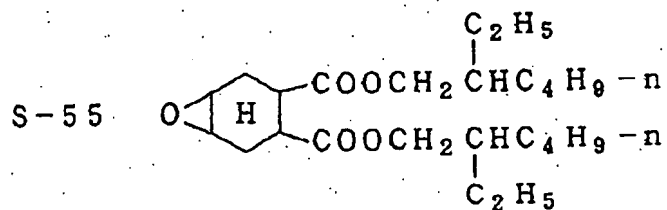
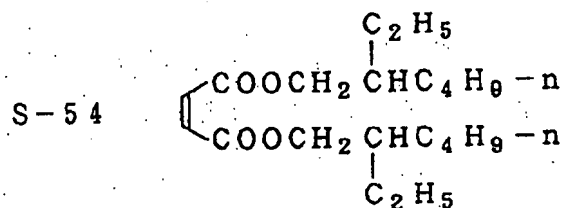
【0143】

【化54】

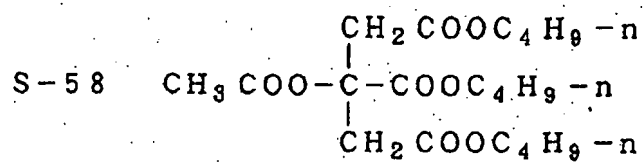
S-52



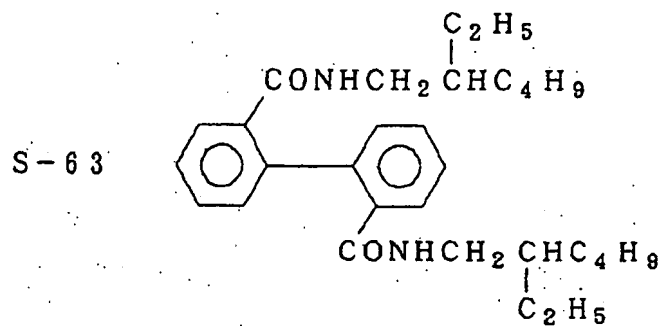
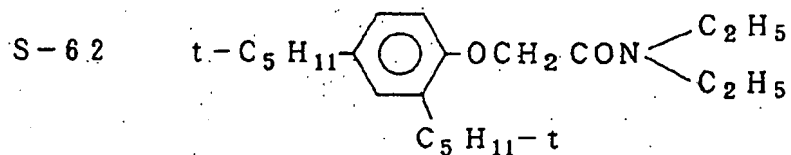
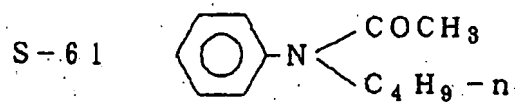
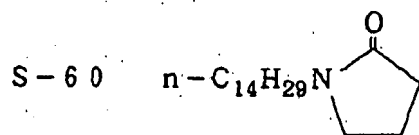
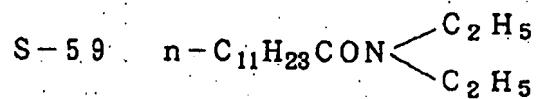
S-53 $n-C_4H_9 OCO (CH_2)_8 COOC_4H_9 - n$



【0144】

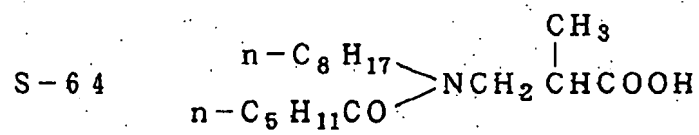


式 (S-6) で表わされる化合物

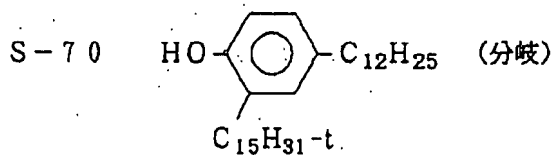
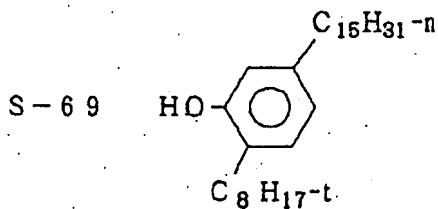
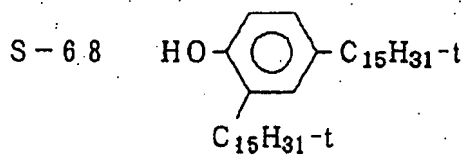
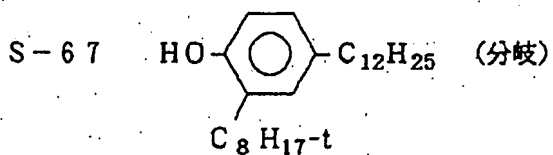
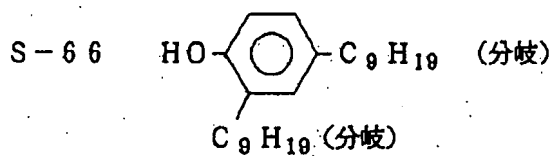
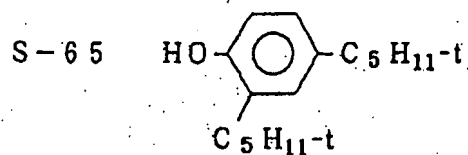


【0145】

【化56】

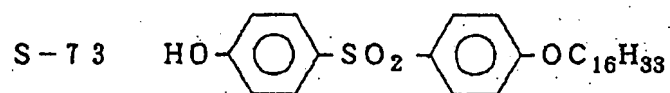
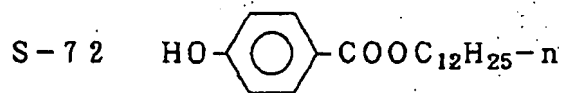
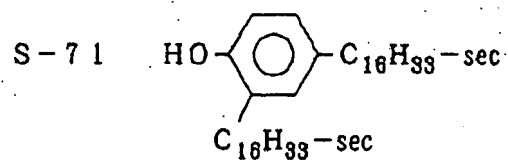


式(S-7)で表わされる化合物

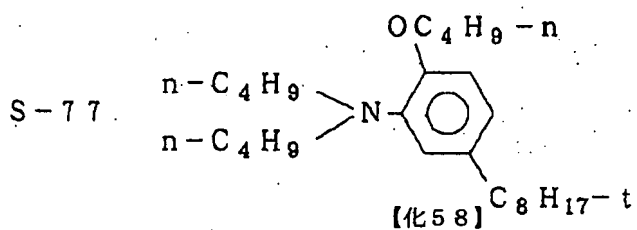
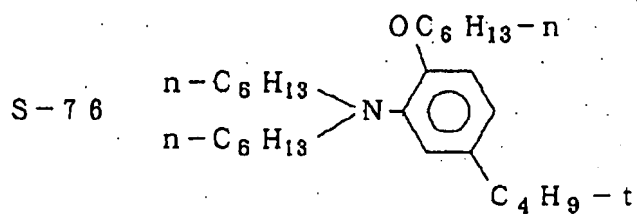
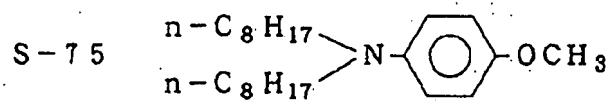
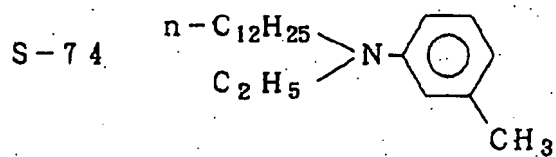


[0146]

[化57]



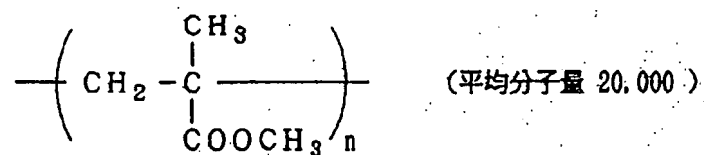
式 (S-8) で表わされる化合物



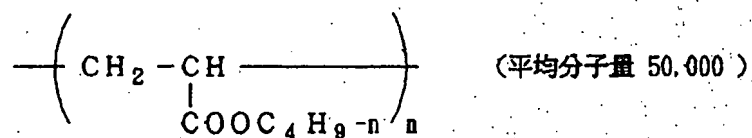
[0147]

式 (S-9) で表わされる化合物

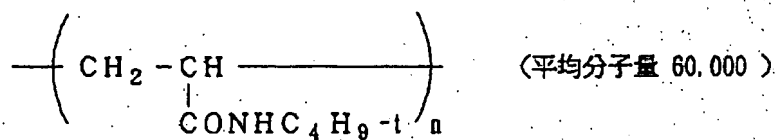
S-78



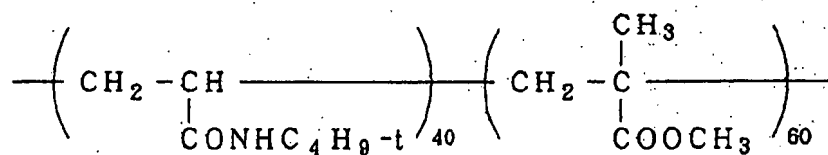
S-79



S-80



S-81

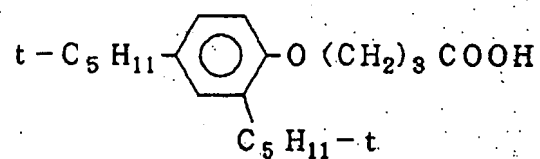


【0148】

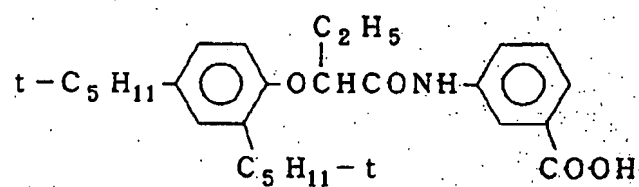
【化59】 (平均分子量 40,000)

その他の化合物

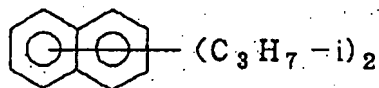
S-82



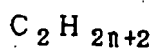
S-83



S-84

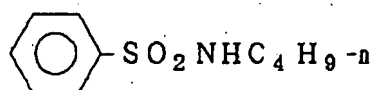


S-85

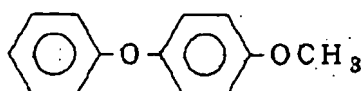


(ノルマルパラフィン $n=14, 15$ の混合物)

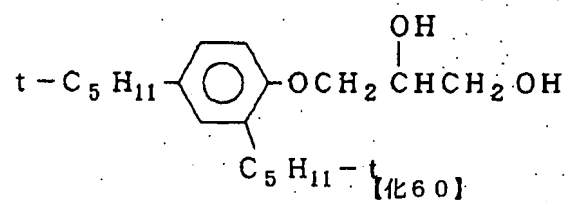
S-86



S-87



S-88



[0149]

[化60]

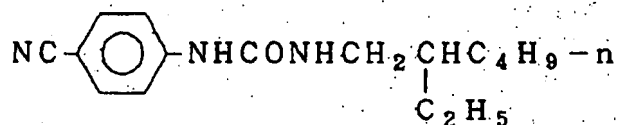
S-89 塩素化パラフィン (平均組成 $C_{14}H_{24}Cl_6$)

S-90 塩素化パラフィン (平均組成 $C_{12}H_{18}Cl_8$)

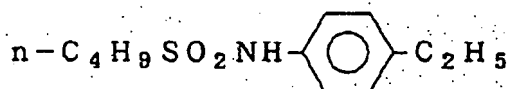
S-91 ポリ(クロロトリフルオロエチレン)

(平均分子量 900)

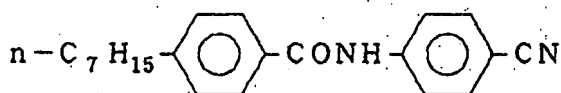
S-92



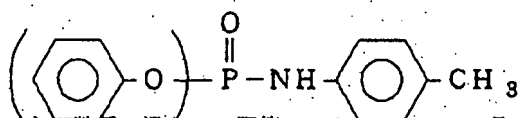
S-93



S-94



S-95



これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合(例えばトリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド))で使用してもよい。

【0150】本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び/またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、

同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-106228号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、

同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号等に記載されている。

【0151】本発明の高沸点有機溶剤は、少なくとも本発明の一般式(II)の化合物と同一層に添加される。

【0152】本発明一般式(II)の化合物を一般式(S-1)～(S-9)の化合物により分散する方法としては、両者を沸点が30℃～160℃の有機溶剤を補助溶剤として用い溶解し、界面活性剤を加えて親水性媒体中に機械的せん断力を加え乳化分散する水中油滴分散法が好ましく用いられる。

【0153】界面活性剤は、陰イオン性、陽イオン性、両性および非イオン性のいずれでもよい。

【0154】乳化機としては、例えば、攪拌機による攪拌法、高圧ホモジナイザー、コロイドミル、超音波乳化、ボールミル、サンドミルが用いられる。

【0155】一般式(II)の化合物と同一層に添加される高沸点有機溶剤の添加量は、一般式(II)の化合物1gに対し0.1～10g、好ましくは0.3～5g、さらに好ましくは0.5～3gである。

【0156】本発明の処理工程中の、亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、ピロ亜硫酸イオンの少なくとも1種を 1×10^{-3} モル/リットル以上有する処理工程とは、以下に述べる画像形成処理工程のいずれでもよい。

【0157】カラー処理においては、発色現像、漂白、定着、漂白定着、安定のいずれでもよいが好ましくは発色現像、定着、漂白定着の工程中に含有される。

【0158】またカラー反転処理においては、第一現像、反転、発色現像、漂白、定着、安定のいずれでもよいが、好ましくは第一現像、発色現像、定着の工程中に含有される。

【0159】亜硫酸イオン、亜硫酸水素イオン、ピロ亜硫酸イオンの添加量は 1×10^{-3} モル/リットル以上であればよいが、以下に示す範囲が好ましい。発色現像液中では、 $5 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ モル/リットル、定着液中では、 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル/リットル。漂白定着液中では、 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル/リットル。カラー反転の第一現像液中では、 $4 \times 10^{-2} \sim 8 \times 10^{-1}$ モル/リットルである。

【0160】本発明の感光材料は、支持体上に青感性層、緑感性層、赤感性層のハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が設けられていればよく、ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感性性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感性性を有する単位感光性層で

あり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感性層、緑感性層、青感性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

【0161】上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各種の中間層等の非感光性層を設けてもよい。

【0162】該中間層には、特開昭61-43748号、同59-113438号、同59-113440号、同61-20037号、同61-20038号明細書に記載されるようなカプラー、DIR化合物が含まれていてもよく、また通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

【0163】各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号等に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【0164】具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層(BL)/高感度青感光性層(BH)/高感度緑感光性層(GH)/低感度緑感光性層(GL)/高感度赤感光性層(RH)/低感度赤感光性層(RL)の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【0165】また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RH/GL/RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号明細書に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層/GL/RL/GH/RHの順に配列することもできる。

【0166】また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号明細書に記載されているように、同一感性層中において支持体より離れた

側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0167】その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0168】色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層(CL)を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0169】上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成・配列を選択することができる。

【0170】本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層に含有される好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0171】写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0172】ハロゲン化銀の粒径は、約0.2 μ m以下の微粒子でも投影面積直径が約10 μ mに至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0173】本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD) No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁、同No. 307105 (1989年11月)、863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊 (P. Glafkides, *Chimie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊 (G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry* (Focal Press, 1966))、ゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。

【0174】米国特許第3,574,628号、同3,655,364号および英国特許第1,413,748号などに記載された単分散乳剤も好ましい。

【0175】また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、*フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング* (Gutoff, *Photographic Science and Engineering*)、第14巻、248~257頁 (1970年)；米国特許第4,434,226号、同4,414,310号、同4,433,048号、同4,439,520号および英国特許第2,112,157号などに記載の方法により簡単に調製することができる。

【0176】結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、また例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また、種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【0177】上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよい。このコア／シェル型内部潜像型乳剤の調製方法は、特開昭59-133542号に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは、現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

【0178】ハロゲン化銀乳剤としては、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、同No. 18716および同No. 307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0179】本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0180】米国特許第4,082,553号に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に好ましく使用できる。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一樣に(非像様に)現像が可能となるハロゲン化銀粒子のこと

をいう。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子の調製法は、米国特許第4,626,498号、特開昭59-214852号に記載されている。

【0181】粒子内部がかぶらされたコア/シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、同一のハロゲン組成をもつものでも異なるハロゲン組成をもつものでもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の粒子サイズには特別な限定はないが、平均粒子サイズとしては0.01~0.75 μ m、特に0.05~0.6 μ mが好ましい。また、粒子形状については特に限定はなく、規則的な粒子でもよい。また、多分散乳剤でもよいが、単分散（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の \pm 40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0182】本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像曝露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。

【0183】微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD307105
1. 化学増感剤	23頁	648頁右欄	866頁
2. 感度上昇剤		648頁右欄	
3. 分光増感剤	23~24頁	648頁右欄~	866~868頁
強色増感剤		649頁右欄	
4. 増白剤	24頁	647頁右欄	868頁
5. かぶり防止剤、安定剤	24~25頁	649頁右欄~	868~870頁
6. 光吸収剤、フイルター染料、紫外線吸収剤	25~26頁	649頁右欄~ 650頁左欄	873頁
7. ステイン防止剤	25頁右欄	650頁左~右欄	872頁
8. 色素画像安定剤	25頁	650頁左欄	872頁
9. 硬膜剤	26頁	651頁左欄	874~875頁
10. バインダー	26頁	651頁左欄	873~874頁
11. 可塑剤、潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
12. 塗布助剤、表面活性剤	26~27頁	650頁右欄	875~876頁
13. スタチック防止剤	27頁	650頁右欄	876~877頁
14. マット剤			878~879頁

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許第4,411,987号や同第4,435,503号に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【0189】本発明の感光材料に、米国特許第4,74

0~100モル%であり、必要に応じて塩化銀および/または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5~10モル%含有するものである。

【0184】微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01~0.5 μ mが好ましく、0.02~0.2 μ mがより好ましい。

【0185】微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。この場合、ハロゲン化銀粒子の表面は、化学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を好ましく含有させることができる。

【0186】本発明の感光材料の塗布銀量は、6.0g/m²以下が好ましく、4.5g/m²以下が最も好ましい。

【0187】本発明に使用できる公知の写真用添加剤も上記の3つのリサーチ・ディスクローチャーに記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0188】

0,454号、同第4,788,132号、特開昭62-18539号、特開平1-283551号に記載のメルカプト化合物を含有させることが好ましい。

【0190】本発明の感光材料には、特開平1-106052号に記載の、現像処理によって生成した現像銀量とは無関係にかぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶

剤またはそれらの前駆体を放出する化合物を含有させることが好ましい。

【0191】本発明の感光材料に、国際公開WO88/04794号、特表平1-502912号に記載された方法で分散された染料またはEP317,308A号、米国特許4,420,555号、特開平1-259358号に記載の染料を含有させてもよい。

【0192】本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-C~G、および同No. 307105、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。

【0193】イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号に記載のものが好ましい。

【0194】マゼンタカプラーとしては、5-ピラゾン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、例えば、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220 (1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230 (1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許第4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0195】シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,223号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号に記載のものが好

ましい。さらに、特開昭64-553号、同64-554号、同64-555号、同64-556号に記載のピラゾロアゾール系カプラーや、米国特許第4,818,672号に記載のイミダゾール系カプラーも使用することができる。

【0196】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、例えば、米国特許第3,451,820号、同第4,080,211号、同第4,367,282号、同第4,409,320号、同第4,576,910号、英国特許2,102,137号、欧州特許第341,188A号等に記載されている。

【0197】発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,570号、西独特許（公開）第3,234,533号に記載のものが好ましい。

【0198】発色色素の不要吸収を補正するためのカラー・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643のVII-G項、同No. 307105のVII-G項、米国特許第4,163,670号、特公昭57-39413号、米国特許第4,004,929号、同第4,138,258号、英国特許第1,146,368号に記載のものが好ましい。また、米国特許第4,774,181号に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0199】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた、本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD17643、VII-F項及び同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭57-15194号、同57-154234号、同60-184248号、同63-37346号、同63-37350号、米国特許4,248,962号、同4,782,012号に記載されたものが好ましい。

【0200】R. D. No. 11449、同24241、特開昭61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラーは、漂白能を有する処理工程の時間を短縮するのに有効であり、特に、前述の平板状ハロゲン化銀粒子を用いる感光材料に添加する場合に、その効果が大きい。現像時に画像状に造刻剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号、特開昭59-157638号、同59-170840号に記載のものが好ましい。また、特開昭60-107029号、同60-252340号、特開平1-44940号、同1-45687号に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応に

より、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤を放出する化合物も好ましい。

【0201】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、例えば、米国特許第4, 130, 427号に記載の競争カプラー、例えば、米国特許第4, 283, 472号、同第4, 338, 393号、同第4, 310, 618号等に記載の多当量カプラー、特開昭60-185950号、特開昭62-24252号等に記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許第173, 302A号、同第313, 308A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、米国特許第4, 555, 477号等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭63-75747号に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第4, 774, 181号に記載の蛍光色素を放出するカプラーが挙げられる。

【0202】本発明に使用するカプラーは、前述のように種々の公知分散方法により感光材料に導入できる。

【0203】また補助溶剤としては、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上約160℃以下の有機溶剤などが使用でき、典型例としては酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。

【0204】ラテックス分散法の工程、効果および含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および同第2, 541, 230号に記載されている。

【0205】本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号に記載の1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0206】本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーなどを代表例として挙げるができる。

【0207】本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

【0208】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の

全親水性コロイド層の膜厚の総和が28μm以下であることが好ましく、23μm以下がより好ましく、18μm以下が更に好ましく、16μm以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。膜厚は、25℃相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、当該技術分野において公知の手法に従って測定することができる。例えばエー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.)、19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより、測定でき、 $T_{1/2}$ は発色現像液で30℃、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の1/2に到達するまでの時間と定義する。

【0209】膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150~400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：
(最大膨潤膜厚-膜厚)/膜厚に従って計算できる。

【0210】本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が2μm~20μmの親水性コロイド層(バック層と称す)を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は150~500%が好ましい。

【0211】本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述のRD. No. 17643の28~29頁、同No. 18716の651左欄~右欄、および同No. 307105の880~881頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【0212】本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、p-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-

N-(3-ヒドロキシプロピル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(3-ヒドロキシプロピル) アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-メチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、4-アミノ-3-エチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシ-2-メチルプロピル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N, N-ビス(4-ヒドロキシブチル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N, N-ビス(5-ヒドロキシペンチル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-(5-ヒドロキシペンチル)-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、4-アミノ-3-メトキシ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、4-アミノ-3-エトキシ-N, N-ビス(5-ヒドロキシペンチル) アニリン、4-アミノ-3-プロピル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくはp-トルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル) アニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アニリン、及びこれらの塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩もしくは硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

【0213】発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N, N-ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロ-N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N,

N-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(ο-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として挙げるができる。

【0214】また、反転処理を実施する場合は、通常黑白現像を行ってから発色現像する。この黑白現像液には、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黑白現像主薬を単独あるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黑白現像液のpHは9~12であることが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3リットル以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

【0215】処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わすことができる。即ち、

$$\text{開口率} = (\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}) \div (\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)})$$

上記の開口率は、0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001~0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に浮き蓋等の遮蔽物を設けるほかに、特開平1-82033号に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黑白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

【0216】発色現像処理の時間は、通常2~5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることができる。

【0217】発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄(III)のような多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては鉄(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレント

リアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩、及び1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常4.0~8であるが、処理の迅速化のためにさらに低いpHで処理することもできる。

【0218】漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、同2, 059, 988号、特開昭53-32736号、同53-57831号、同53-37418号、同53-72623号、同53-95630号、同53-95631号、同53-104232号、同53-124424号、同53-141623号、同53-28426号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8506号、特開昭52-20832号、同53-32735号；米国特許第3, 706, 561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1, 127, 715号、特開昭58-16, 235号に記載の沃化物塩；西独特許第966, 410号、同2, 748, 430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-40, 943号、同49-59, 644号、同53-94, 927号、同54-35, 727号、同55-26, 506号、同58-163, 940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3, 893, 858号、西独特許第1, 290, 812号、特開昭53-95, 630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4, 552, 884号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

【0219】漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数(pKa)が2~5である化合物で、具体的には酢酸、

プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸が好ましい。

【0220】定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等をあげることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩とチオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素などの併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第294769A号に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

【0221】本発明において、定着液または漂白定着液には、pH調整のためにpKaが6.0~9.0の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を0.1~1.0モル/リットル添加することが好ましい。

【0222】脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は1分~3分、更に好ましくは1分~2分である。また、処理温度は25℃~50℃、好ましくは35℃~45℃である。好ましい温度範囲においては、脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

【0223】脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭62-183460号に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭62-183461号に回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は乳剤膜中への漂白剤、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効である。促進効果を著しく増加させたり漂白促進剤による定着阻害作用を解消させることができる。

【0224】本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭60-191257号に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は各工程における処理時間の短縮や、処理液補充量の低減に特に有効である。

【0225】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P. 248～253（1955年5月号）に記載の方法で求めることができる。前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特開昭62-288, 838号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8, 542号に記載のイソシアゾロン化合物やサイアペンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防霉剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防霉技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防霉学会編「防菌防霉剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

【0226】本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4～9であり、好ましくは5～8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15～45℃で20秒～10分、好ましくは25～40℃で30秒～5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8543号、同58-14834号、同60-220345号に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

【0227】また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸付加物などを挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防霉剤を加えることもできる。

【0228】上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

第1層（ハレーション防止層）

【0229】自動現像機などを用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

【0230】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第3, 342, 597号記載のインドアニリン系化合物、同第3, 342, 599号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 14, 850及び同No. 15, 159に記載のシッフ塩基型化合物、同13, 924号記載のアルドール化合物、米国特許第3, 719, 492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

【0231】本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、特開昭56-64339号、同57-144547号、および同58-115438号等に記載されている。

【0232】本発明における各種処理液は10℃～50℃において使用される。通常は33℃～38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

【0233】本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平2-32615号、実公平3-39784号などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

【0234】

【実施例】以下に、本発明を実施例により、更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例-1

下塗りを実施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布し、多層カラー感光材料である試料101を作製した。

（感光層組成）各層に使用する素材の主なもの下記のように分類されている；

ExC：シアンカプラー UV：紫外線吸収剤
ExM：マゼンタカプラー HBS：高沸点有機溶剤

ExY：イエローカプラー H：ゼラチン硬化剤

ExS：増感色素各成分に対応する数字は、g/m²単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

（試料101）

黒色コロイド銀	銀	0.18
ゼラチン		1.40
ExM-1		0.18
ExF-1		2.0×10^{-3}
第2層 (中間層)		
乳剤G	銀	0.065
2, 5-ジ-tert-ペンタデシルヒドロキノン		0.18
ExC-2		0.020
UV-1		0.060
UV-2		0.080
UV-3		0.10
HBS-1		0.10
HBS-2		0.020
ゼラチン		1.04
第3層 (低感度赤感乳剤層)		
乳剤A	銀	0.25
乳剤B	銀	0.25
ExS-1		6.9×10^{-5}
ExS-2		1.8×10^{-5}
ExS-3		3.1×10^{-4}
ExC-1		0.17
ExC-4		0.17
本発明の一般式 (I) の化合物 (3)		0.020
UV-1		0.070
UV-2		0.050
UV-3		0.070
HBS-1		0.060
ゼラチン		0.87
第4層 (中感度赤感乳剤層)		
乳剤D	銀	0.70
ExS-1		3.4×10^{-4}
ExS-2		1.6×10^{-5}
ExS-3		4.9×10^{-4}
ExC-1		0.20
ExC-2		0.050
ExC-4		0.20
ExC-5		0.050
本発明の一般式 (I) の化合物 (3)		0.015
UV-1		0.070
UV-2		0.050
UV-3		0.070
ゼラチン		1.30
第5層 (高感度赤感乳剤層)		
乳剤E	銀	1.55
ExS-1		2.5×10^{-4}
ExS-2		1.1×10^{-4}
ExS-3		3.5×10^{-4}
ExC-1		0.097
ExC-2		0.010
ExC-3		0.065

ExC-6		0.020
HBS-1		0.22
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.63
第6層 (中間層)		
Cpd-1		0.040
HBS-1		0.020
ゼラチン		0.80
第7層 (低感度緑感乳剤層)		
乳剤C	銀	0.30
ExS-4		2.5×10^{-5}
ExS-5		1.7×10^{-4}
ExS-6		6.9×10^{-4}
ExM-1		0.021
ExM-2		0.26
ExM-3		0.030
本発明の一般式 (I) の化合物 (12)		0.025
HBS-1		0.10
HBS-3		0.010
ゼラチン		0.63
第8層 (中感度緑感乳剤層)		
乳剤D	銀	0.45
ExS-4		2.1×10^{-5}
ExS-5		1.4×10^{-4}
ExS-6		5.8×10^{-4}
ExM-2		0.094
ExM-3		0.026
本発明の一般式 (I) の化合物 (12)		0.018
HBS-1		0.16
HBS-3		8.0×10^{-3}
ゼラチン		0.50
第9層 (高感度緑感乳剤層)		
乳剤E	銀	1.65
ExS-4		4.6×10^{-5}
ExS-5		1.0×10^{-4}
ExS-6		2.1×10^{-4}
ExS-8		2.0×10^{-4}
ExC-1		0.015
ExM-1		0.013
ExM-4		0.065
ExM-5		0.019
HBS-1		0.25
HBS-2		0.10
ゼラチン		1.54
第10層 (イエローフィルター層)		
黄色コロイド銀	銀	0.07
Cpd-1		0.080
HBS-1		0.030
ゼラチン		0.95
第11層 (低感度青感乳剤層)		

乳剤C	銀	0.20
ExS-7		8.6×10^{-4}
本発明の一般式(I)の化合物(12)		0.042
ExY-1		0.72
HBS-1		0.28
ゼラチン		1.10
第12層(中感度青感乳剤層)		
乳剤D	銀	0.50
ExS-7		7.4×10^{-4}
本発明の一般式(I)の化合物(3)		7.0×10^{-3}
ExY-1		0.15
HBS-1		0.050
ゼラチン		0.78
第13層(高感度青感乳剤層)		
乳剤F	銀	0.60
ExS-7		2.8×10^{-4}
ExY-1		0.20
HBS-1		0.070
ゼラチン		0.69
第14層(第1保護層)		
乳剤G	銀	0.20
UV-4		0.11
UV-5		0.17
HBS-1		5.0×10^{-2}
ゼラチン		1.00
第15層(第2保護層)		
H-1		0.40
B-1(直径1.7 μ m)		5.0×10^{-2}
B-2(直径1.7 μ m)		0.10
B-3		0.10
Z-1		0.20
ゼラチン		1.20

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及び塗布性をよくするために、W-1ないしW-5、B-4ないしB-6、F-1ないしF-17及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、イリジウム

塩、ロジウム塩が含有されている。

【0235】

【表1】

表 1

乳剤	平均 AgI 含率 (%)	平均粒径 (μm)	粒径に係る変動係数 (%)	直径/厚み比	銀量比 [37/中間/711] (AgI含率)	粒子構造/形状
A	4.0	0.45	25	1	[1/3] (13/1)	二重構造八面体粒子
B	8.9	0.70	15	1	[3/7] (25/2)	二重構造八面体粒子
C	2.0	0.60	25	7	—	均一構造平板状粒子
D	9.0	0.70	25	6	[12/59/29] (0/11/8)	三重構造平板状粒子
E	9.0	0.90	20	5.5	[8/59/33] (0/11/8)	三重構造平板状粒子
F	14.5	1.25	23	3.5	[37/63] (34/3)	二重構造板状粒子
G	1.0	0.07	15	1	—	均一構造微粒子

表 1 において、

(1) 乳剤 A～F は、特開平 2-191938 号の実施例に従い、二酸化チオ尿素とチオスルホン酸を用いて粒子調製時に還元増感されている。

(2) 乳剤 A～F は、特開平 2-34090 号の実施例に従い、各感光層に記載の分光増感色素とチオシアン酸ナトリウムの存在下に金増感、硫黄増感とセレン増感が施されている。

(3) 平板状粒子の調製には特開平 1-158426 号の実施例に従い、低分子量ゼラチンを使用している。

(4) 平板状粒子および粒子構造を有する正常晶粒子には特願平 2-34090 号に記載されているような転位線が高压電子顕微鏡を用いて観察されている。

(試料 102 の作成) 試料 101 の第 10 層 (イエローフィルター層) の黄色コロイド銀を、比較染料 SEN-3 5.1×10^{-4} モル/ m^2 に置き換えた以外は試料 101 と同様にして試料 102 を作成した。塗設の際、SEN-3 は水溶液として添加し調製した。

(試料 103、104 の作成) 比較染料 SEN-1 1 g に対し高沸点有機溶剤 S-2 を 2 g、低沸点有機溶剤酢酸エチルを 5 cc 加え加熱溶解し、10%ゼラチン水溶液 100 g と界面活性剤 W-5 0.1 g を加え高速回転ホモジナイザー (15,000 rpm) で 5 分間乳化分散し乳化物 A を得た。

【0236】乳化物 A を用い、試料 102 の SEN-3 と等モル置き換えをした以外は試料 102 と同様にして

試料103を得た。同様にS-2をS-23へ置き換えて試料104を作成した。

(試料105の作成) 比較染料SEN-2 1gと水20ml及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3ml、5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリ(重合度1.0)オキシエチレンエーテル0.5gとを700mlポットミルに入れ酸化ジルコニウムのビーズ(直径1mm)を加え12時間分散した。用いた分散機は中央化工機製のBO型振動ボールミルである。

【0237】 内容物を取り出し12.5%ゼラチン水溶液8gに添加しビーズをろ過して分散物を得た。さらに10%ゼラチン90gを加え希釈し分散物Bを得た。

【0238】 分散物Bを用い、試料102のSEN-3と等モル置き換えをした以外は試料102と同様にして試料105を得た。

(試料106の作成) 分散物B 100gに高沸点有機溶剤S-2を2g加え高速回転ホモジナイザー(15,

000rpm)で5分間乳化分散し分散物Cを得た。

【0239】 分散物Cを用い、試料105と同様にして試料106を得た。

(試料107の作成) 試料103の比較染料SEN-1を本発明の染料D-160に等モルで置き変えた以外は、試料103と同様にして試料107を作成した。

(試料108の作成) 試料107の第3、第4、第7、第8、第11、第12層に添加された一般式(I)の化合物(3)、(12)を除去し各層の塗布量を低減して、白色露光後カラー現像を施こした後の発色濃度を試料107に合わせた以外は試料107と同様にして試料108を作成した。

(試料109~119の作成) 試料107の一般式

(I)の化合物と、一般式(II)の化合物および高沸点有機溶媒を表2で示したように各々置き換えて本発明の試料109~119を作成した。

【0240】

【表2】

表 2

試料No.		イロ-フィルム (第10層)の一般 式 (II) の化合物	第10層の分散体 中に共存する高 沸点有機溶媒	本発明の一般式 (I) で示される化合物					
				第3層	第4層	第7層	第8層	第11層	第12層
101	比較例	コロイド銀	なし	(3)	(3)	(12)	(12)	(12)	(3)
102	"	SEN-3	"	"	"	"	"	"	"
103	"	SEN-1	S-2	"	"	"	"	"	"
104	"	"	S-23	"	"	"	"	"	"
105	"	SEN-2	なし	"	"	"	"	"	"
106	"	"	S-2	"	"	"	"	"	"
107	本発明	D-160	"	なし	なし	なし	なし	なし	なし
108	比較例	"	"	(3)	(3)	(12)	(12)	(12)	(3)
109	本発明	"	"	"	(4)	(23)	(23)	(3)	(8)
110	"	"	"	(6)	(7)	"	"	(11)	"
111	"	"	"	(3)	(3)	(12)	(12)	(12)	(3)
112	"	"	S-16	"	"	"	"	"	"
113	"	"	S-65	"	"	"	"	"	"
114	"	"	S-72	"	"	"	"	"	"
115	"	"	S-2	"	"	"	"	"	"
116	"	D-150	"	"	"	"	"	"	"
117	"	D-107	"	"	"	"	"	"	"
118	"	D-228	"	"	"	"	"	"	"
119	"	D-127	"	"	"	"	"	"	"
119	"	D-154	"	"	"	"	"	"	"

上記試料101～119に白色像露光を与えた後、下記に示すカラー現像処理を施し得られる画像濃度を測定した。マゼンタ色像濃度より緑感性層の相対感度を表3に示した。感度は、マゼンタ色像濃度の最小濃度から光学濃度で0.2増大する点を与えるのに必要な露光

量 (E) の対数値で表わし ($\log E = S_{0.2}$)、次式から相対感度を算出した。同様にして、イエロー色像濃度より青感性層の相対感度を示した。

【0241】

【数1】

$$\text{相対感度} = 100 \times 10^{(S_{0.2(*)} - S_{0.2(n)})}$$

$S_{0.2(*)}$ は、比較例である試料No101の感度を、 $S_{0.2(n)}$ は相対比較するサンプルの感度を示す。

数値が大きいくほど相対感度は高い。

下記処理方法の発色現像液中の亜硫酸ナトリウムの添加量を30%低減させたときのイエロー最小濃度の変動を示した。

【0242】また上記試料101~11を50℃80%3日間の温・湿度条件下で経時させた後の写真特性変化をイエロー色像濃度より青感色性層の相対感度で示した。

【0243】鮮鋭度については、これらの試料のシアン色像の1mmあたり40本の周波数におけるMTF値を測定した。

【0244】MTFの測定法はティー・エイチ・ジェームス (T. H. James) 編, “ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス (The Theory of the Photographic Process) 第4版” (マクミラン (Mac Mil

lan) 社刊, 1977年)、第604~607頁に記載されている。

(処理工程)

工 程	処理時間	処理温度
発色現像	3分15秒	38℃
漂 白	3分00秒	38℃
水 洗	30秒	24℃
定 着	3分00秒	38℃
水 洗(1)	30秒	24℃
水 洗(2)	30秒	24℃
安 定	30秒	38℃
乾 燥	4分20秒	58℃

以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)

	(単位 g)
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	3.0
亜硫酸ナトリウム	4.0
炭酸カリウム	30.0
臭化カリウム	1.4
ヨウ化カリウム	1.5 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-2-メチルアニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0リットル
pH	10.05

(漂白液)

	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄ナトリウム三水塩	100.0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10.0
3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.08
臭化アンモニウム	140.0
硝酸アンモニウム	30.0
アンモニア水 (27%)	6.5ミリリットル
水を加えて	1.0リットル
pH	6.0

(定着液)

	(単位 g)
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.5
亜硫酸アンモニウム	20.0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/リットル)	290.0ミリリットル
水を加えて	1.0リットル
pH	6.7

(安定液)

	(単位 g)
p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル (平均重合度10)	0.2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1, 2, 4-トリアゾール	1.3
1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン	0.75

水を加えて
pH

1. 0リットル
8. 5

【0245】

【表3】

表
3

試料No.		青感色性層 の感度 (相対感度)	緑感色性層 の感度 (相対感度)	赤感色性層 のM T F (40c/mm)	処理変動安定性 の度の変動	50℃80%3日間保 存後の青感色性層の 感度(相対感度)
1	比較例	1000	1080	4.4	+	960
2	"	1000	1080	4.4	+	980
3	"	1000	1080	4.4	+	980
4	"	1000	1080	4.4	+	980
5	"	1000	1080	4.4	+	980
6	"	1000	1080	4.4	+	980
7	本発明	1000	1080	4.4	+	980
8	比較例	1000	1080	4.4	+	980
9	本発明	1000	1080	4.4	+	980
10	"	1000	1080	4.4	+	980
11	"	1000	1080	4.4	+	980
12	"	1000	1080	4.4	+	980
13	"	1000	1080	4.4	+	980
14	"	1000	1080	4.4	+	980
15	"	1000	1080	4.4	+	980
16	"	1000	1080	4.4	+	980
17	"	1000	1080	4.4	+	980
18	"	1000	1080	4.4	+	980
19	"	1000	1080	4.4	+	980

表3より、本発明は高感度で、鮮鋭度、保存性に優れ、
処理変動安定性にも優れたハロゲン化銀感光材料を提供
することが明らかである。

【0246】また、特開平2-854号明細書実施例の
カラー反転感光材料の第11層に適用し、カラー反転処
理を施こしても同様の効果を得た。

【0247】また下記カラー現像処理においても同様の
(処理工程)

工 程 処理時間 処理温度 補 充 量* タンク容量

【0248】上記の様にして作製した試料101~11
9を35mm巾に裁断し、50℃、80%RH、3日間
保存したものと、しないものを自動現像機を用いて下記
の条件にて処理を行なった。

【0249】処理工程及び処理液組成を以下に示す。

発色現像	3分 5秒	38.0℃	600ミリリットル	17リットル
漂 白	50秒	38.0℃	140ミリリットル	5リットル
漂白定着	50秒	38.0℃	—	5リットル
定 着	50秒	38.0℃	420ミリリットル	5リットル
水 洗	30秒	38.0℃	980ミリリットル	3リットル
安 定(1)	20秒	38.0℃	—	3リットル
安 定(2)	20秒	38.0℃	560ミリリットル	3リットル
乾 燥	1分	60℃		

*補充量は感光材料1m² 当たりの量

安定液は(2)から(1)への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴へ導入した。漂白定着浴への補充は、自動現像機の漂白槽の上部並びに定着槽の上部に切りかきを設け、漂白槽、定着槽への補充液の供給により発生するオーバーフロー液の全てが漂白定着浴に流入されるようにした。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の漂白定着工程への持ち込み量、漂白定着液の定着工程への持ち込み量及び定着液の水洗工

程への持ち込み量は感光材料1m² 当たりそれぞれ65ミリリットル、50ミリリットル、50ミリリットル、50ミリリットルであった。また、クロスオーバーの時間はいずれも6秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【0250】また、各補充液はそれぞれのタンク液と同じ液を補充した。

【0251】以下に処理液の組成を示す。

(発色現像液)	(単位 g)
ジェチレントリアミン五酢酸	2.0
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸	3.3
亜硫酸ナトリウム	3.9
炭酸カリウム	37.5
臭化カリウム	1.4
沃化カリウム	1.3mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4
2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン硫酸塩	4.5
水を加えて	1.0リットル
pH	10.05
(漂白液)	(単位 g)
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二鉄アンモニウム-水塩	130
臭化アンモニウム	80
硝酸アンモニウム	15
ヒドロキシ酢酸	50
酢酸	40
水を加えて	1.0リットル
pH (アンモニア水で調整)	4.4
(漂白定着液)	
上記漂白液と下記定着液の15対85 (容量比) 混合液。(pH 7.0)	
(定着液)	(単位 g)
亜硫酸アンモニウム	19
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700g/リットル)	280ミリリットル
イミダゾール	15
エチレンジアミン四酢酸	15
水を加えて	1.0リットル
pH (アンモニア水、酢酸で調整)	7.4

(水洗水) 水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライ

トIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg/リットル以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリ

ウム20mg／リットルと硫酸ナトリウム150mg／
リットルを添加した。この液のpHは6.5～7.5の

範囲にあった。

(安定液)

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム

0.03

ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル

(平均重合度10)

0.2

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩

0.05

1, 2, 4-トリアゾール

1.3

1, 4-ビス (1, 2, 4-トリアゾール-1-イルメチル) ピペラジン

0.75

水を加えて

1.0リットル

pH

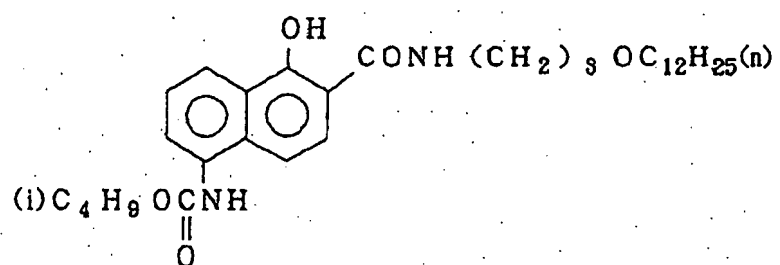
8.5

以下に実施例に用いた化合物の構造式を示す。

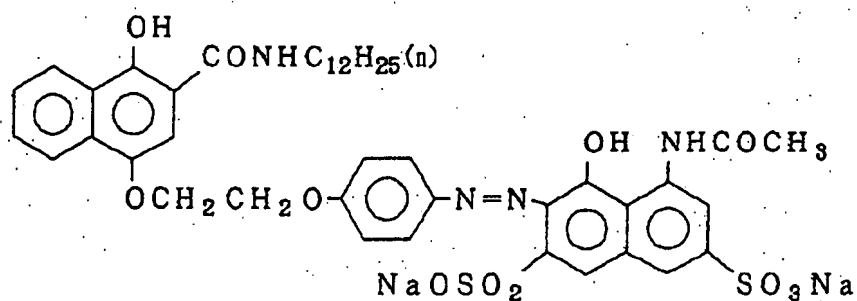
【化61】

【0252】

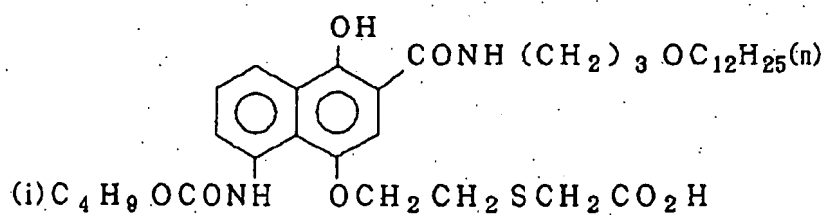
ExC-1



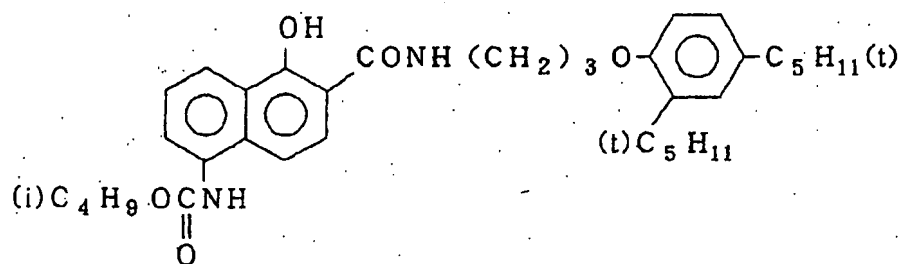
ExC-2



ExC-3



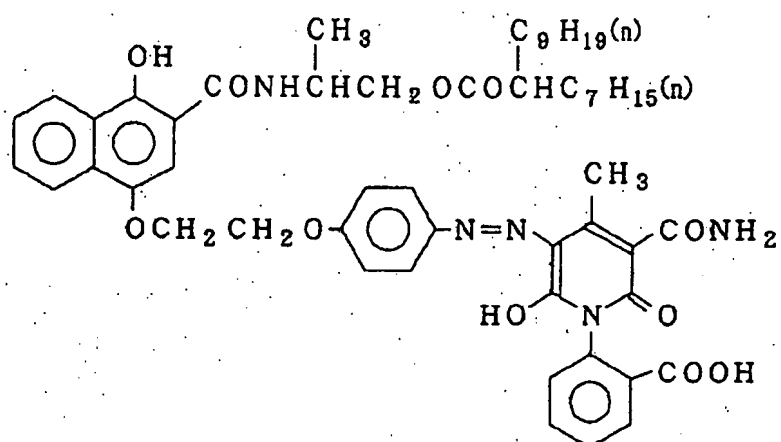
ExC-4



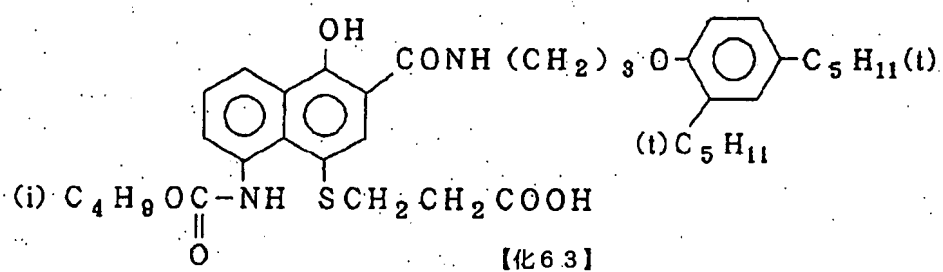
[0253]

[化62]

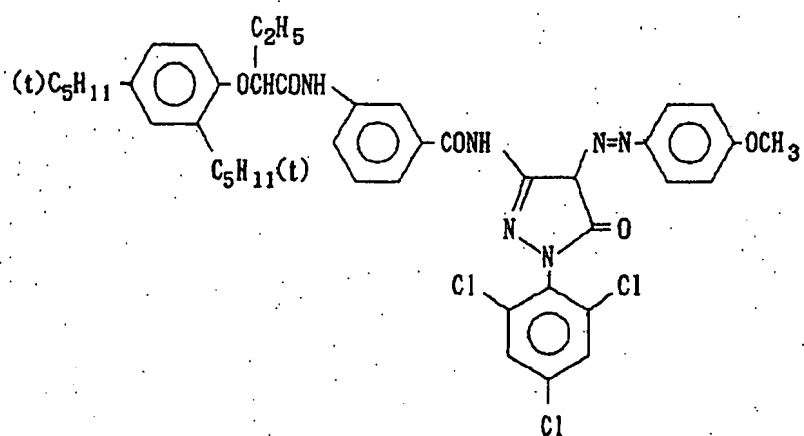
Exc-5



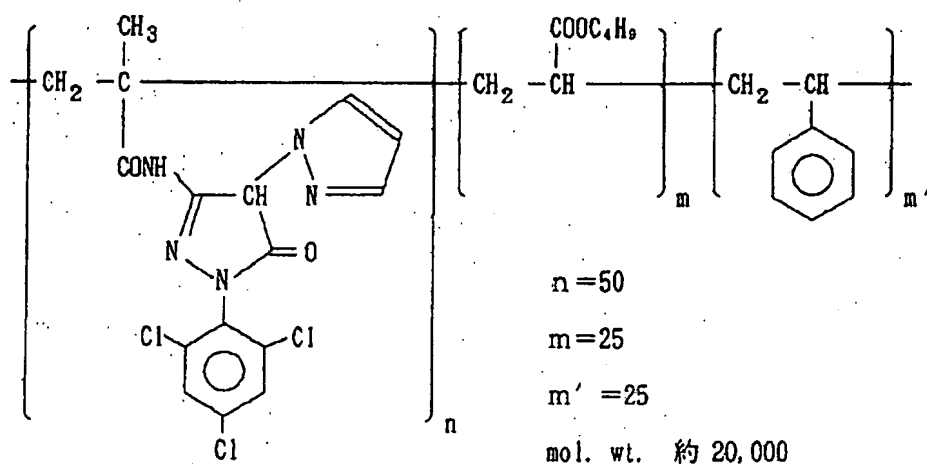
Exc-6



ΕΚΜ-1



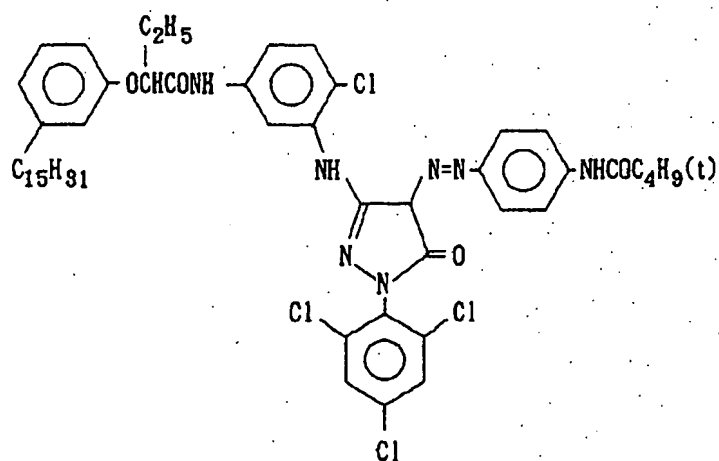
E x M- 2



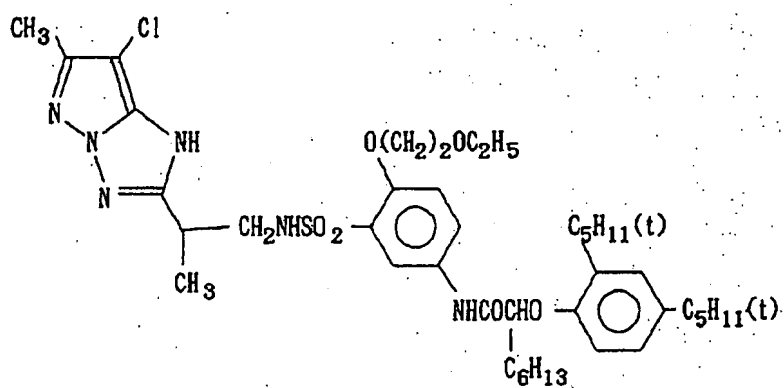
【0255】

【化64】.

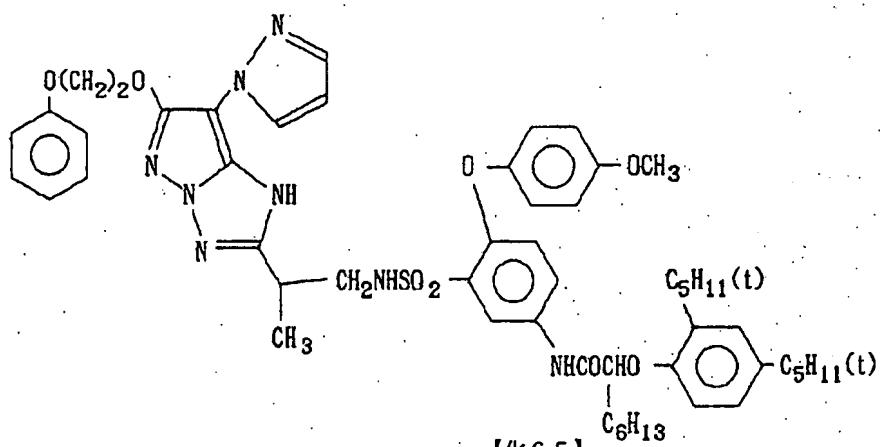
ExM-3



ExM-4



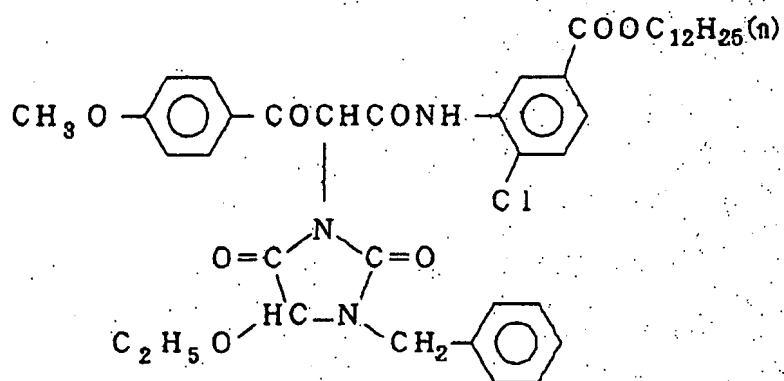
ExM-5



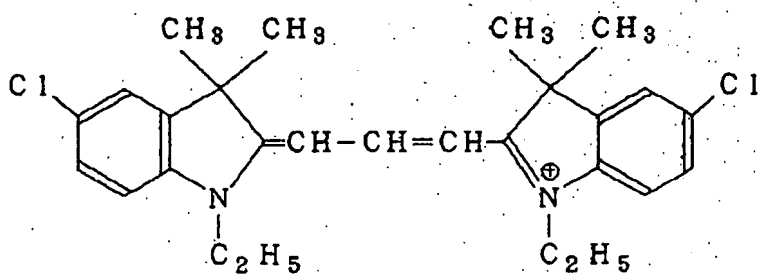
[0256]

[465]

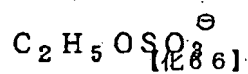
ExY-1



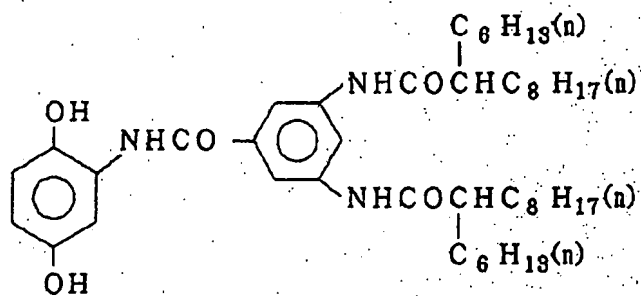
ExF-1



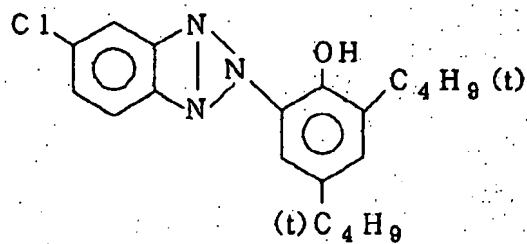
[0257]



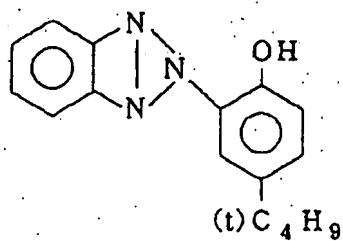
Cpd-1



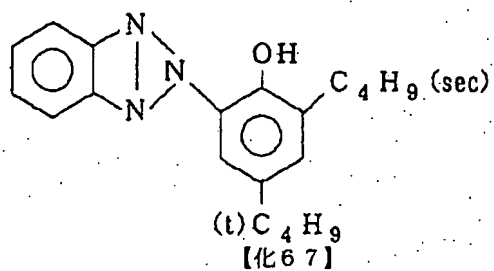
UV-1



UV-2

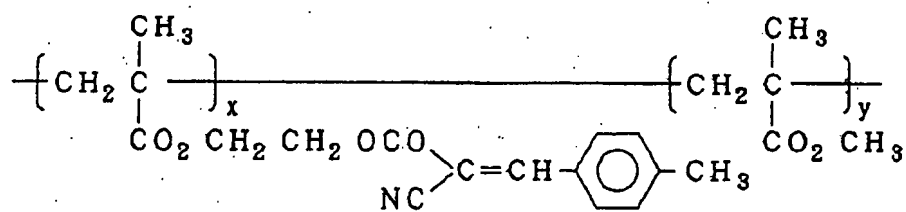


UV-3



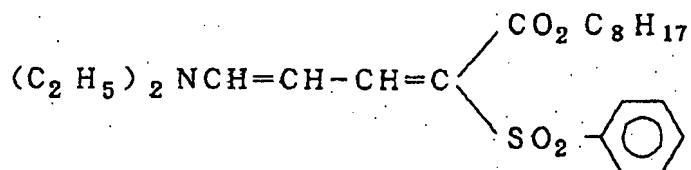
[0258]

UV-4



$x : y = 70 : 30$ (wt%)

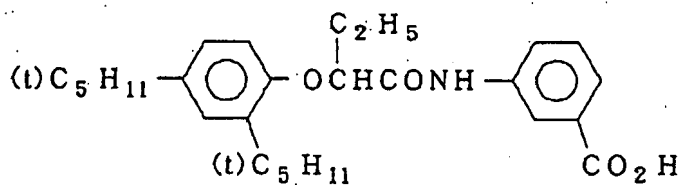
UV-5



HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n -ブチルフタレート

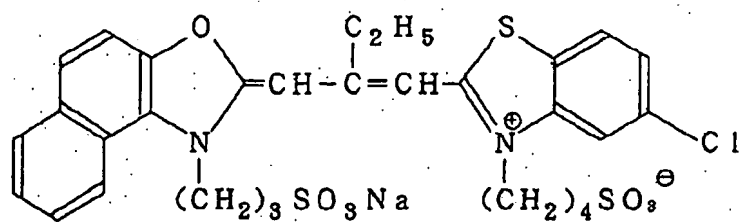
HBS-3



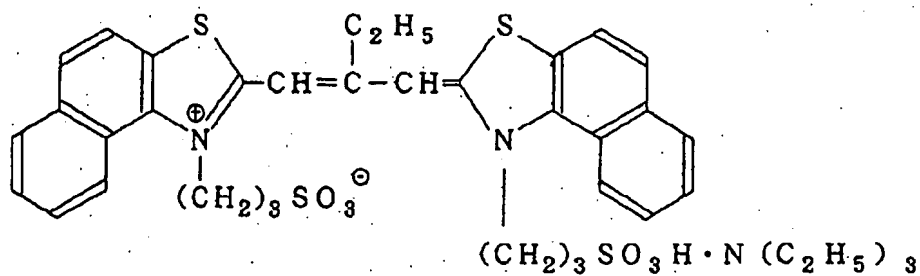
【0259】

【化68】

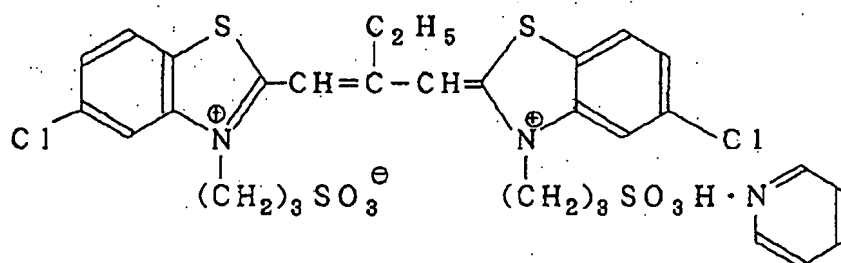
ExS-1



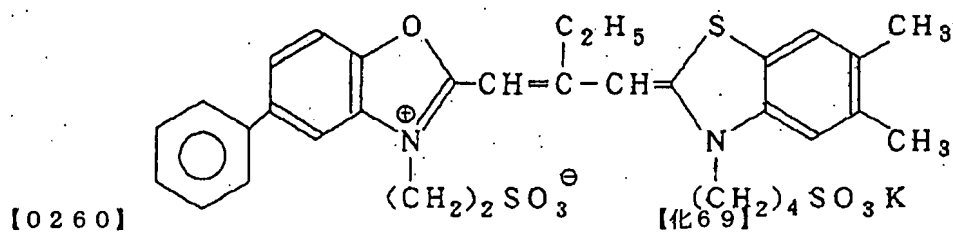
ExS-2



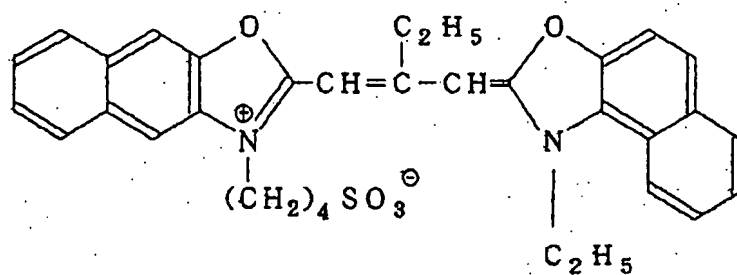
ExS-3



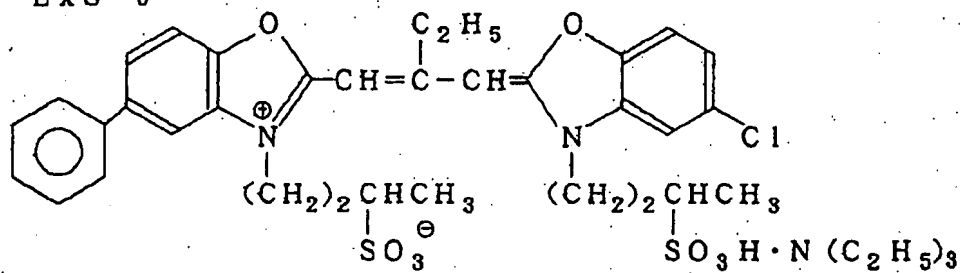
ExS-4



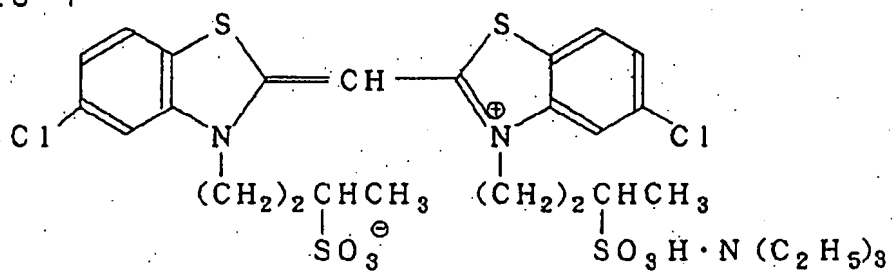
ExS-5



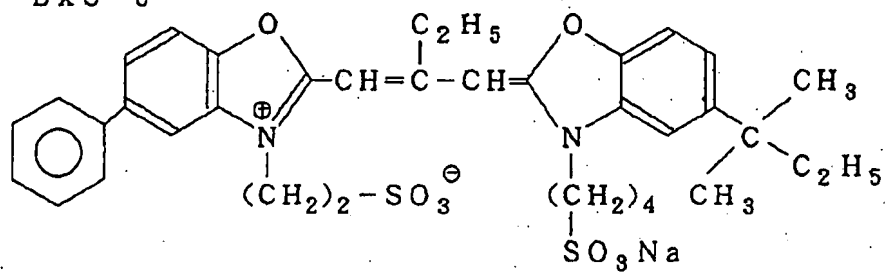
ExS-6



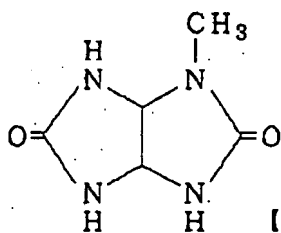
ExS-7



ExS-8

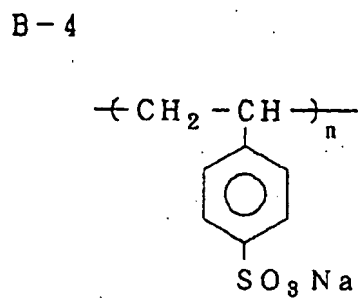
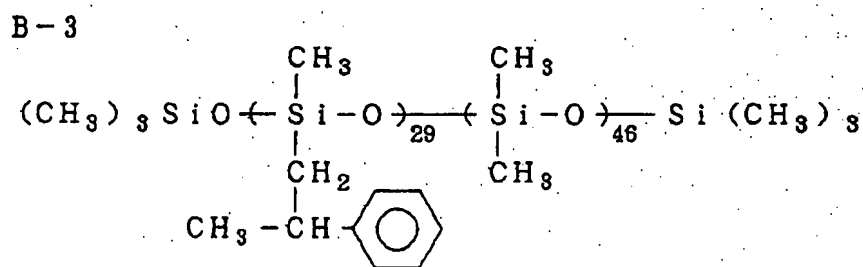
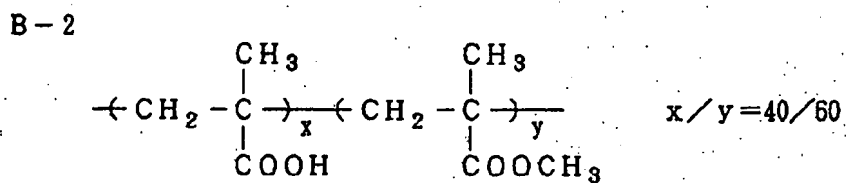
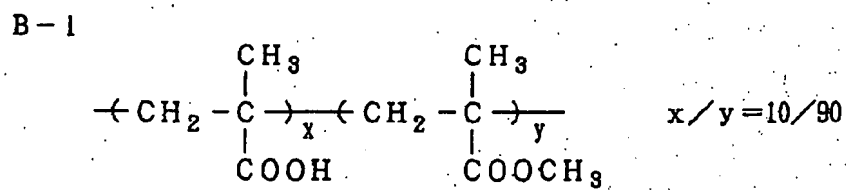
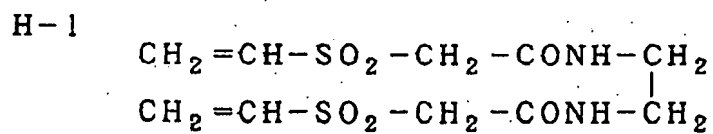


Z-1



[0261]

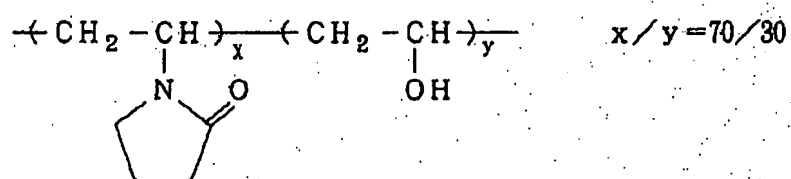
[化70]



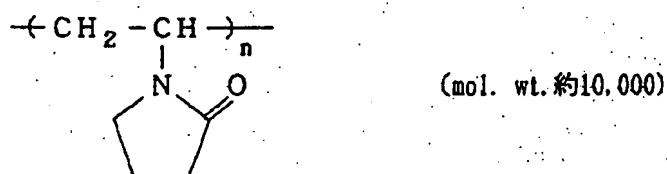
[0262]

[化71]

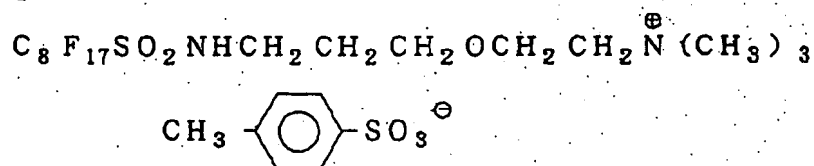
B-5



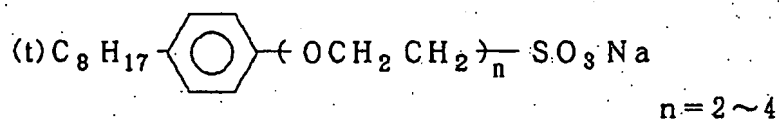
B-6



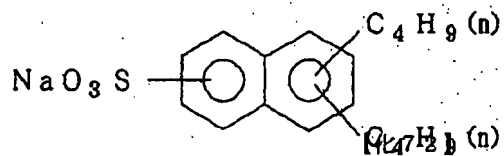
W-1



W-2

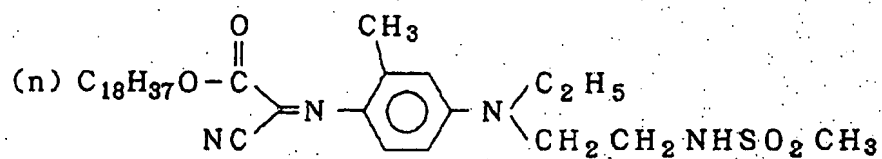


W-3

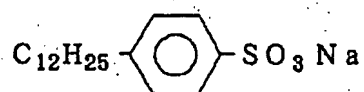


[0263]

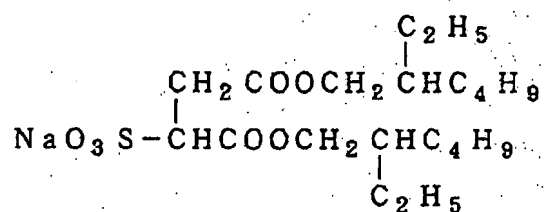
SEN-1



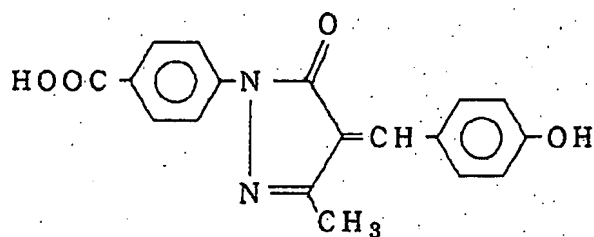
W-5



W-4

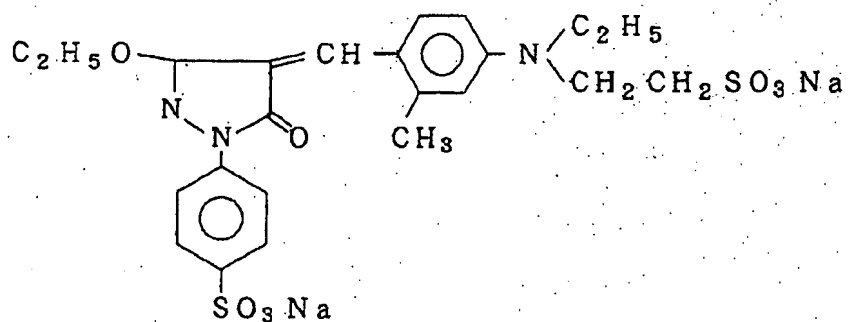


SEN-2



(特開平3-127050号記載の化合物)

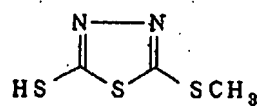
SEN-3



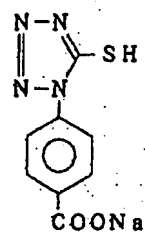
[0264]

【化73】

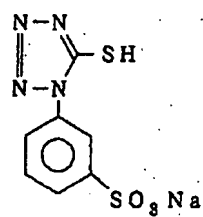
F-1



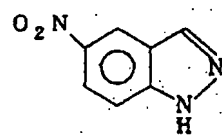
F-2



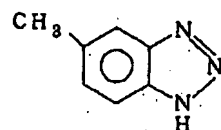
F-3



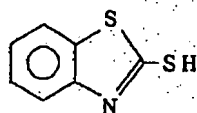
F-4



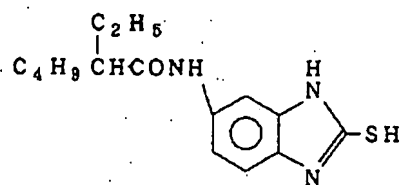
F-5



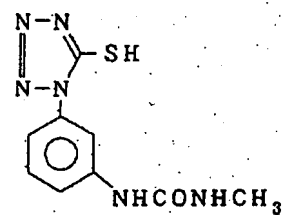
F-6



F-7



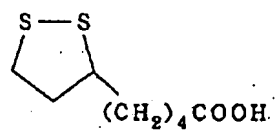
F-8



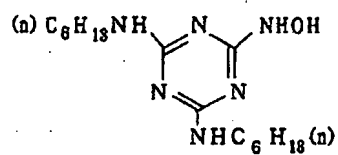
【0265】

【化74】

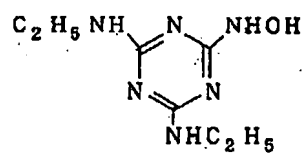
F-9



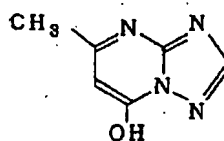
F-10



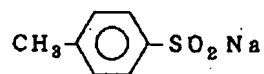
F-11



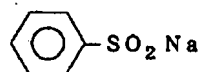
F-12



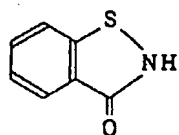
F-13



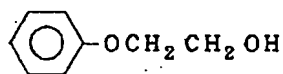
F-14



F-15



F-16



F-17

